

WANEISSA MÜLLER BUJOKAS

**INFLUÊNCIA DA POEIRA DE FÁBRICA DE CIMENTO NAS
CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA PRECIPITAÇÃO E NO
CRESCIMENTO, NOS TEORES DE CLOROFILA E NA NUTRIÇÃO DE
Schinus terebinthifolius RADDI (ANACARDIACEAE)**

Tese apresentada como requisito
parcial à obtenção do grau de Doutor
em Engenharia Florestal, Curso de
Pós-Graduação em Engenharia
Florestal, Setor de Ciências Agrárias,
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Renato Marques

CURITIBA
2009

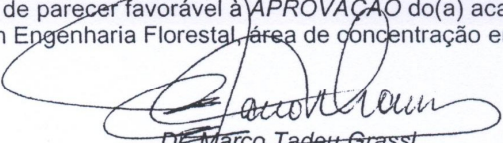


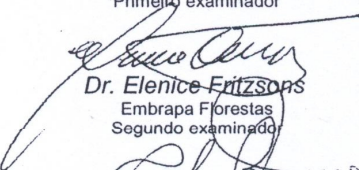
Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências Agrárias - Centro de Ciências Florestais e da Madeira
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal

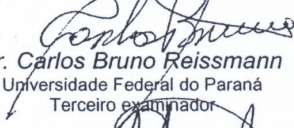
PARECER

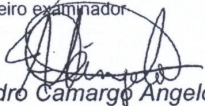
Defesa nº. 789


A banca examinadora, instituída pelo colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, do Setor de Ciências Agrárias, da Universidade Federal do Paraná, após arguir o(a) doutorando(a) *Wanessa Müller Bujokas* em relação ao seu trabalho de tese intitulado "**Influência da poeira de fábrica de cimento nas características químicas da precipitação e no crescimento, nos teores de clorofila e na nutrição de *Schinus terebinthifolius* Raddi (ANACARDIACEAE)**", é de parecer favorável à APROVAÇÃO do(a) acadêmico(a), habilitando-o(a) ao título de Doutor em Engenharia Florestal, área de concentração em CONSERVAÇÃO DA NATUREZA.


Dr. Marco Tadeu Grassi
Universidade Federal do Paraná
Primeiro examinador

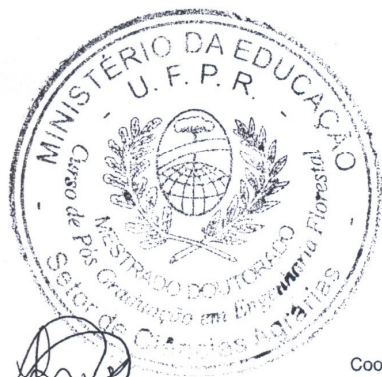

Dr. Elenice Fritzsos
Embrapa Florestas
Segundo examinador


Dr. Carlos Bruno Reissmann
Universidade Federal do Paraná
Terceiro examinador



Dr. Alessandro Camargo Angelo
Universidade Federal do Paraná
Quarto examinador


Dr. Renato Marques
Universidade Federal do Paraná
Orientador e presidente da banca examinadora

Curitiba, 27 de março de 2009.




Irene Luzia Forghieri Rosa
Matr. 94773


Graciela Ines Bolzon de Muniz
Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal
Antonio Carlos Batista
Vice-coordenador do curso

AGRADECIMENTOS

Ao professor Renato Marques por acreditar na minha capacidade, pela orientação, amizade e sugestões para melhoria deste trabalho;

Ao professor Marco Tadeu Grassi por toda atenção, dedicação e sugestões críticas;

Ao professor Carlos Bruno Reissmann por todo apoio, ensinamentos, correções e amizade;

À Claudia Maia, pelo apoio, amizade e pela correção do abstract;

À Universidade Federal do Paraná, em especial ao Setor de Ciências Agrárias e ao Departamento de Solos pelos laboratórios e equipamentos cedidos;

À Cimento Rio Branco pelo apoio financeiro e permissão do uso da área para o desenvolvimento do projeto. Em especial ao Geólogo Dário Deschamps e à Daniela Diniz por toda atenção destinada;

Aos técnicos do Departamento de Solos, Aldair, D. Helda e Seu Roberto, pelo auxílio nas análises químicas;

Ao Wilson Saran e ao Octavio Guidolin Stromberg que me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho;

Ao José Luiz Padilha e à Kelly Geronazzo que muito me auxiliaram nas análises estatísticas;

Aos amigos Adriana, Aline, Celsa, Daniel, Geferson, Kauana, Kelly, Gustavo, Rafaelo e Tomaz , pelos ótimos momentos e pela amizade;

À Larissa pelas conversas e momentos de alegria compartilhados durante o curso;

À Lígia que muito me ajudou nas análises químicas, pelo companheirismo, amizade e ótimos finais de tarde;

À minha amiga Márcia Bündchen pela amizade, apoio e revisão do texto;

Ao Pedro, pelo incentivo, paciência e companhia;

Aos meus pais, sempre tão atenciosos;

Ao Wellington, meu irmão, pela ajuda com absolutamente tudo, da revisão do texto às infinitas conversas, entre tantas outras coisas.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS.....	v
LISTA DE GRÁFICOS.....	viii
RESUMO	x
ABSTRACT.....	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REFERÊNCIAS.....	5
3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PRECIPITAÇÃO TOTAL EM UMA ÁREA SOB A INFLUÊNCIA DE EMISSÕES DE UMA FÁBRICA DE CIMENTO: TEORES DE MACRO E MICRONUTRIENTES	
3.1- INTRODUÇÃO	7
3.2- MATERIAIS E MÉTODOS.....	10
3.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO..	17
3.4- CONCLUSÕES	31
3.5- REFERÊNCIAS.....	32
4. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PRECIPITAÇÃO TOTAL EM UMA ÁREA SOB A INFLUÊNCIA DE EMISSÕES DE UMA FÁBRICA DE CIMENTO: TEORES DE ELEMENTOS-TRAÇO	
4.1- INTRODUÇÃO	36
4.2- MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.4- CONCLUSÕES	59
4.5- REFERÊNCIAS.....	59
5. CRESCIMENTO, TEORES DE CLOROFILA E QUÍMICA FOLIAR DE INDIVÍDUOS JOVENS DE <i>SCHINUS TEREBINTHIFOLIUS</i> RADDI EXPOSTOS À POEIRA DE CIMENTO	
5.1- INTRODUÇÃO	63
5.2- MATERIAIS E MÉTODOS.....	65
5.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
5.4- CONCLUSÕES	79
5.5- REFERÊNCIAS.....	80
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	83
APÊNDICES.....	85

LISTA DE FIGURAS - CAPÍTULO 1

FIGURA 1 –	MAPA DE LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	15
FIGURA 2 –	A) - LOCALIZAÇÃO DA MINA E DA FÁBRICA DE CIMENTO (FONTE: GOOGLE EARTH, 2009) E B) - FOTO AÉREA DA ÁREA E LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA DA PRECIPITAÇÃO TOTAL (NÚMEROS DE 1 A 10) E DA PRAÇA AMBIENTAL (PA). ESCALA: 1:10000; FONTE: AEROIMAGEM, 2003.....	16
FIGURA 3 –	CONCENTRAÇÃO DE Ca, Mg E Si (em mg/l) NA PRECIPITAÇÃO TOTAL NO PERÍODO DE JANEIRO DE 2007 A JANEIRO DE 2008 NOS DEZ PONTOS DE COLETA.....	24

LISTA DE FIGURAS - CAPÍTULO 2

FIGURA 1 –	MAPA DE LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	44
FIGURA 2 –	A) - LOCALIZAÇÃO DA MINA E DA FÁBRICA DE CIMENTO (FONTE: GOOGLE EARTH, 2009) E B) - FOTO AÉREA DA ÁREA E LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA DA PRECIPITAÇÃO TOTAL (NÚMEROS DE 1 A 10) E DA PRAÇA AMBIENTAL (PA). ESCALA: 1:10000; FONTE: AEROIMAGEM, 2003.....	45
FIGURA 3 –	CONCENTRAÇÕES MÉDIAS (µg/l) DE Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Pb, Sb, Sr E Zn NOS DEZ PONTOS SELECIONADOS.....	54

LISTA DE FIGURAS - CAPÍTULO 3

FIGURA 1 –	ESTUFAS CONSTRUÍDAS PARA O EXPERIMENTO DE FUMIGAÇÃO COM INDIVÍDUOS JOVENS DE <i>Schinus terebinthifolius</i> INSTALADAS NO DEPARTAMENTO DE SOLOS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ.....	71
FIGURA 2 –	FOLHA DE UM INDIVÍDUO JOVEM PULVERIZADO DE <i>Schinus terebinthifolius</i> COM INJURIAS VISÍVEIS NA FORMA DE CLOROSSES E NECROSES APICAIS.....	71
FIGURA 3 –	INDIVÍDUOS JOVENS PULVERIZADOS DE <i>Schinus terebinthifolius</i>	72
FIGURA 4 –	INDIVÍDUOS JOVENS CONTROLE DE <i>Schinus terebinthifolius</i>	72

LISTA DE TABELAS - CAPÍTULO 1

TABELA 1 –	LOCALIZAÇÃO E DISTÂNCIA DOS PONTOS DE COLETA DAS FONTES DE EMISSÃO.....	15
TABELA 2 –	VALORES MÉDIOS DA CONCENTRAÇÃO IÔNICA TOTAL (mg/l) DA FRAÇÃO SOLÚVEL DA PRECIPITAÇÃO DURANTE O ANO DE 2007 NOS DEZ PONTOS AVALIADOS.....	19
TABELA 3 –	COEFICIENTE DA CORRELAÇÃO DE SPEARMAN DOS ÍONS NA PRECIPITAÇÃO TOTAL DOS DEZ PONTOS AVALIADOS DE JANEIRO DE 2007 A JANEIRO DE 2008.....	23
TABELA 4 –	RESULTADOS DA ANÁLISE DE FATORES PRINCIPAIS PARA A COMPOSIÇÃO DA PRECIPITAÇÃO TOTAL NAS AMOSTRAS COLETADAS DE JANEIRO DE 2007 A JANEIRO DE 2008.....	27
TABELA 5 –	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA POEIRA DE CIMENTO.....	29

LISTA DE TABELAS - CAPÍTULO 2

TABELA 1 –	LOCALIZAÇÃO E DISTÂNCIA DOS PONTOS DE COLETA DAS FONTES DE EMISSÃO.....	44
TABELA 2 –	ELEMENTOS ANALISADOS VIA ICP-OMS, SEUS RESPECTIVOS COMPRIMENTOS DE ONDA, LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO E LIMITES DE DETECÇÃO.....	46

TABELA 3 –	CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE METAIS-TRAÇO ($\mu\text{g/l}$), VOLUME PRECIPITADO (mm) E pH NOS DEZ PONTOS DE COLETA AVALIADOS NO ANO DE 2007.....	48
TABELA 4 –	COEFICIENTE DA CORRELAÇÃO DE SPEARMAN DOS METAIS-TRAÇO NA PRECIPITAÇÃO TOTAL DOS DEZ PONTOS AVALIADOS NO ANO DE 2007.....	50
TABELA 5 –	VALORES MÉDIOS DA CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS-TRAÇO E COMPARAÇÕES COM OUTROS ESTUDOS (concentrações em $\mu\text{g/l}$).....	55
TABELA 6 –	CONCENTRAÇÃO MÉDIA DOS ELEMENTOS-TRAÇO POR CAMPANHA REALIZADA (concentrações em $\mu\text{g/l}$ e volume em mm).....	55
TABELA 7 –	RESULTADOS DA ANÁLISE DE FATORES PRINCIPAIS PARA A COMPOSIÇÃO DA PRECIPITAÇÃO TOTAL NAS AMOSTRAS COLETADAS NAS TRÊS CAMPANHAS DURANTE O ANO DE 2007.....	58

LISTA DE TABELAS - CAPÍTULO 3

TABELA 1 –	VALORES MÉDIOS DA ALTURA, DA ÁREA FOLIAR E DAS MASSAS FRESCA E SECA DOS AGENTES ATIVOS DE <i>Schinus terebinthifolius</i>	74
TABELA 2 –	VALORES MÉDIOS DA CONCENTRAÇÃO DE CLOROFILA DOS AGENTES ATIVOS DE <i>Schinus terebinthifolius</i> EM mmol/mg.....	76
TABELA 3 –	TEORES MÉDIOS DOS MACRONUTRIENTES DAS FOLHAS DE INDIVÍDUOS JOVENS DE <i>Schinus terebinthifolius</i> EM g/kg.....	78
TABELA 4 –	TEORES MÉDIOS DOS MICRONUTRIENTES DAS FOLHAS DE INDIVÍDUOS JOVENS DE <i>Schinus terebinthifolius</i> EM mg/kg.....	79

LISTA DE GRÁFICOS - CAPÍTULO 1

GRÁFICO 1 –	GRÁFICO 1- DISTRIBUIÇÃO DA MÉDIA DO VOLUME DE PRECIPITAÇÃO DOS DEZ PONTOS NO PERÍODO DE JANEIRO DE 2007 A JANEIRO DE 2008.....	18
GRÁFICO 2 –	MÉDIA DO VOLUME DE PRECIPITAÇÃO POR ESTAÇÃO NO PERÍODO DE JANEIRO DE 2007 A JANEIRO DE 2008.....	18
GRÁFICO 3 –	HISTOGRAMA DOS VALORES DE pH NA PRECIPITAÇÃO TOTAL.....	20
GRÁFICO 4 –	HISTOGRAMA DOS PERCENTUAIS EM RELAÇÃO AO NÚMERO DE CASOS DE pH ENCONTRADOS.....	20
GRÁFICO 5 –	MÉDIA DA CONCENTRAÇÃO DE NO ₃ (mg/l) NA PRECIPITAÇÃO TOTAL NAS QUATRO ESTAÇÕES DO ANO.....	26
GRÁFICO 6 –	CARGA DOS TRÊS FATORES RESULTANTES DA ANÁLISE FATORIAL NA PRECIPITAÇÃO TOTAL DO PERÍODO DE JANEIRO DE 2007 A JANEIRO DE 2008.....	28

LISTA DE GRÁFICOS - CAPÍTULO 2

GRÁFICO 1 –	VALORES MÉDIOS DE PH E DO VOLUME DA PRECIPITAÇÃO DOS DEZ PONTOS AVALIADOS NO PERÍODO DE 2007.....	49
GRÁFICO 2 –	VALORES MÉDIOS DA CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS-TRAÇO NAS TRÊS CAMPANHAS REALIZADAS NO ANO DE 2007 (concentração em $\mu\text{g/l}$).....	56
GRÁFICO 3 –	VALORES MÉDIOS DA CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO ($\mu\text{g/l}$) NA PRECIPITAÇÃO TOTAL DO PONTO 9 NO PERÍODO DE 2007.....	56

RESUMO

A análise química da precipitação é uma das ferramentas que podem ser utilizadas para se compreender como as atividades humanas estão participando no aporte de determinadas substâncias e elementos para os ecossistemas. A água da chuva tem a capacidade de remover partículas, gases e gotículas que estão presentes na atmosfera, transferindo-os para os ecossistemas terrestres e aquáticos. No entanto, o estudo da poluição somente em meios abióticos não é suficiente, pois não evidencia parte relevante dos riscos possíveis. Para se avaliar os impactos da poluição no meio biótico têm-se a utilização do monitoramento biológico (ou biomonitoramento), definido como qualquer técnica que utilize a mensuração de respostas de organismos vivos em relação às alterações ocorridas no seu meio natural. Com a intenção de monitorar o meio abiótico e biótico sob o impacto da poeira de cimento, este trabalho busca avaliar a composição de macro e micronutrientes e elementos-traço na precipitação total coletada na área de uma fábrica de cimento. Em paralelo, um ensaio em condições controladas foi instalado para avaliar o impacto da poeira de cimento, submetendo-se indivíduos jovens de *Schinus terebinthifolius* a doses crescentes de poeira. Observando os dados obtidos na análise da água da chuva, notam-se indícios significativos de que a atividade desenvolvida pela fábrica de cimento influencia a química da precipitação do local. A produção eleva a concentração de determinados elementos (Ca, Mg, Sr e Ba, por ex.) através da mineração e do processamento da matéria-prima e adiciona outros ao ambiente (Cl^- , Zn, Pb e Cd, por ex.) através da queima de combustíveis fósseis e do co-processamento. Modificações no pH da chuva — com valores mais alcalinos — também foram observados. Isto decorre da constituição do material particulado gerado na mineração e na fabricação do cimento. O estudo feito nos indivíduos jovens de *S. terebinthifolius* indica que a poeira de cimento atua como fator estressante. Isso é perceptível pelas alterações morfológicas (cloroses e necroses), fisiológicas (maior teor de clorofilas a, b e total) e químicas (maiores concentrações de macro e micronutrientes) nas plantas pulverizadas.

Palavras chave: Análise química da precipitação. Biomonitoramento. *Schinus terebinthifolius*. Fábrica de cimento.

ABSTRACT

The chemistry of atmospheric precipitation is one of the tools used to understand how human activities influence certain chemicals inputs in the environment since rainwater is able to remove particles, gases and droplets from the atmosphere and transfer them to terrestrial and aquatic ecosystems. However, pollution studies considering just abiotic factors are not sufficient to point out a relevant part of all possible risks. The biota impacts can be evaluated by biological monitoring (or biomonitoring), defined as any technique which uses biological responses to assess changes in the natural environment. Having in view the abiotic and biotic monitoring, this study aims to evaluate the impact of cement dust and the inputs of macro and micronutrients and trace elements in the bulk precipitation collected around a cement plant. Moreover, a controlled experiment was conducted to evaluate the impact of increasing doses of cement dust on 12-month seedlings of *Schinus terebinthifolius*. Rainwater analysis showed evidences that cement plant activities can act on the precipitation chemistry in a local scale. Cement production seems to raise the concentration of some elements in rainwater, probably due to mining activities and to raw material processing (Ca, Mg, Sr and Ba, e.g.), and to add others to the environment through fossil fuels combustion and co-processing (Cl^- , Zn, Pb and Cd, e.g.). Changes in the rain pH were also observed, revealing a more alkaline water which could be explained by the nature of the particulate material originated from mining and the cement production itself. Furthermore, cement dust seems to act as a stressing factor on *S. terebinthifolius* since morphological (chlorosis and necrosis), physiological (higher levels of chlorophylls a, b and total) and chemical (higher concentrations of macro and micronutrients) modifications were detected in the dust treated plants.

Key-words: Precipitation chemistry. Biomonitoring. *Schinus terebinthifolius*. Cement plant.

1. INTRODUÇÃO

O ar atmosférico, em uma versão não poluída, é composto principalmente por uma mistura de nitrogênio e oxigênio, com traços de argônio e dióxido de carbono. Naturalmente são encontrados também vapores de água, outros gases, como neônio, e pequenas partículas em suspensão (BAIRD, 2002). Quando ocorre a adição de um constituinte químico nesse ar, resultando na elevação desse acima dos padrões normais, o que pode vir a afetar animais e vegetais, tem-se o que chamamos de poluição atmosférica. Os padrões podem variar de acordo com o tipo de poluente; no caso de CFCs (clorofluorcarbonos), a sua ocorrência é nula naturalmente, já no caso do ozônio (O_3), é de 10ppm (MAZZONI-VIVEIROS, 1996; KRUPA, 1997).

A produção industrial está diretamente relacionada com essas alterações. Como enfatizado por BAIRD (2002), nota-se um processo histórico no qual o crescimento da produção industrial primeiro causa uma piora significativa da qualidade do ar e, somente depois de atingido um desenvolvimento econômico elevado, inicia-se um controle efetivo das emissões com base em leis ambientais.

A quantidade de poluentes emitidos para a atmosfera tem crescido globalmente; porém, com o crescimento populacional, diminuir a produção industrial tornou-se praticamente inviável. Portanto, não apenas, ações que visem o controle das emissões de poluentes fazem-se urgentes, mas também o entendimento dos possíveis danos que essas substâncias podem gerar para os ecossistemas e seus organismos. Para isso, estudos monitorados devem ser desenvolvidos tanto no meio abiótico como biótico.

A caracterização química da precipitação é uma das ferramentas que podem ser utilizadas para se compreender como as atividades humanas estão participando no fornecimento de determinadas substâncias e elementos para os ecossistemas. A água da chuva tem a capacidade de remover partículas, gases e gotículas que estão presentes na atmosfera, transferindo-os para os ecossistemas terrestres e aquáticos. Dessa forma, atividades industriais que geram novos compostos ou liberam elementos naturais em maior quantidade podem ser monitoradas e avaliadas em relação a suas contribuições.

No entanto, o estudo da poluição somente em meios abióticos não é suficiente, uma vez que não se pode ter uma noção real dos possíveis riscos aos organismos vivos (STRAALEN; KRIVOLUTSKY, 1995). Para se avaliar os impactos no meio biótico têm-se a utilização do monitoramento biológico (ou biomonitoramento), que pode ser definido como qualquer técnica que se utilize da mensuração de respostas de organismos vivos em relação às alterações ocorridas no seu meio natural (BURTON, 1986). Essa forma de monitoramento ambiental tem como vantagens os baixos custos envolvidos e a facilidade de utilização em áreas remotas (ALLOWAY; AYRES, 1997), podendo se valer dos organismos do próprio ambiente a ser monitorado (biomonitoramento passivo) ou da introdução de espécies padronizadas nesses locais (biomonitoramento ativo). Estudos de fumigação, nos quais uma concentração conhecida do poluente é aplicado em organismos vivos em ambiente controlado, também são importantes, uma vez que podemos padronizar as respostas apresentadas pelos organismos naquela situação específica.

A grande maioria dos estudos com biomonitoramento são realizados em clima temperado, mais especificamente na Europa Central. Esse conhecimento é correntemente aplicado em áreas tropicais, como o Brasil, mas as diferenças climáticas e edáficas são muito grandes. Existe uma série de vantagens de se utilizar espécies nativas ou tradicionalmente cultivadas em vez de espécies exóticas em estudos de biomonitoramento e, como exemplos, podemos citar uma melhor adaptação ao clima e a facilidade para se adquirir sementes e mudas (KLUMP, 2001). O número reduzido de estudos, porém, dificulta a interpretação dos resultados e acaba, infelizmente, por incentivar o uso de espécies exóticas. É necessário, portanto, encontrar meios de encorajar estudos locais, aprofundando o conhecimento em espécies nativas e fornecendo uma maior segurança nos dados que são gerados em campo, o que evidenciaria o real perigo para os ecossistemas locais.

A indústria cimenteira, área de monitoramento deste trabalho, caracteriza-se por utilizar grandes quantidades de matéria-prima, obtidas principalmente através da mineração de rochas como o calcário e a argila. Essa extração já libera, segundo

DOWN; STOCKS (1977)¹, quantidades significativas dos poluentes atmosféricos considerados mais importantes, como monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NO_x) e de enxofre (SO_x), e material particulado.

A fabricação do cimento é feita a partir de uma mistura de rocha carbonática e argila. Essa mistura, finamente moída, é submetida ao forno em temperaturas próximas a 1.450°C. O processo envolve reações químicas que transformam os minerais das matérias-primas, dando origem ao clínquer. O cimento é, então, obtido através da moagem deste junto com aditivos como o gesso, escória siderúrgica, pozolanas e o próprio calcário (SHIMADA, 1999).

Os fornos de clínquer são as principais fontes de emissão de poluentes atmosféricos em fábricas de cimento. Os níveis dependem das características tecnológicas do processo industrial, da composição química e mineralógica das matérias-primas e dos combustíveis, da marcha operacional do forno e da eficiência dos sistemas de controle de emissões (SANTI, 2003). O material particulado, composto por uma mistura de materiais calcinados e não calcinados, subprodutos da queima de combustíveis fósseis, alguns álcalis, sulfatos, cloretos e metais pesados (USA, 1998 apud ZAKI *et al.*, 2007) — neste trabalho denominado de poeira — é a principal forma de emissão, pelo volume gerado. Alguns processos secundários, tais como carregamento e armazenamento da matéria-prima e do produto final, também auxiliam na sua dispersão. Mesmo após a deposição, sobretudo em consequência do trânsito de caminhões na área da fábrica, a poeira acaba por ser retrabalhada e volta a circular pelo ambiente.

Em algumas fábricas acompanha a fabricação do cimento o processo denominado co-processamento. Essa atividade consiste no tratamento de resíduos industriais e é semelhante ao processo de incineração. Resíduos que apresentam poder calorífico, como borras oleosas, de tinta, lodos de ETE, plásticos e papéis contaminados, entre outros, podem ser utilizados como alternativa energética, enquanto que outros resíduos, por apresentarem composição compatível às matérias-primas, são aplicados como substitutos parciais destas (FERRARI, 2002). Isso garante uma considerável economia para a indústria cimenteira e serve como opção para a destinação de determinados resíduos.

¹ http://www.mineropar.pr.gov.br/arquivos/File/publicacoes/relatorios_concluidos/06_relatorios_concluidos.pdf. captura em 15 de outubro de 2008.

Essa atividade gera, no entanto, uma grande discussão sobre os poluentes produzidos principalmente sobre os metais envolvidos. Segundo LEGATOR *et al.* (1998 apud SANTI, 2003), os metais presentes na matéria-prima, nos combustíveis e nos resíduos tratados não são destruídos durante a co-incineração, mas são redistribuídos através de emissões atmosféricas, cinzas, poeira, clínquer, etc. e podem ter um aumento significativo de concentração quando comparados aos locais onde não ocorre o co-processamento. O licenciamento para essa atividade no Brasil é feita com base na Resolução Nº264, do CONAMA², na qual são exigidos os monitoramentos contínuo de material particulado (através de opacímetro), O₂, CO, NO_x e/ou THC, quando necessário, e não contínuo de SO_x, PCOPs, HCl/Cl₂ e HF. Segundo ALENCAR JÚNIOR e GABAÍ (2001)³, nos Estados Unidos há uma controvérsia sobre a capacitação das cimenteiras para a prática do co-processamento, uma vez que falta instrumentação para controle das emissões devido ao fato de o sistema não ser hermeticamente fechado. Apesar da importância do assunto, no Brasil ainda são escassos os trabalhos sobre o aumento nas emissões de poluentes em função do co-processamento, e nos trabalhos publicados ficam claras as divergências sobre o assunto (MARINGOLO, 2001; SANTI, 2003). MILANEZ (2007) é um dos poucos a fazer uma discussão aprofundada sobre essa temática, apresentando estudos realizados em outros países e as conseqüências geradas à saúde dos trabalhadores e da comunidade. Esse mesmo autor é enfático ao afirmar que empresas que apresentam dificuldades em controlar a quantidade de material particulado emitido dificilmente terão capacidade de garantir o nível de emissão de poluentes mais sutis, como dioxinas, furanos e sais de metais. Frente ao exposto, estudos para caracterizar e quantificar os elementos presentes na atmosfera nas intermediações das fábricas de cimento fazem-se necessários para esclarecer os reais impactos dos poluentes gerados, em especial as que co-processam resíduos.

Este trabalho busca avaliar a composição de macro e micronutrientes e elementos traço na precipitação total coletada na área de uma fábrica de cimento, como um trabalho prévio e de reconhecimento da química da precipitação em área sob o impacto das emissões da mineração e da fabricação de cimento. Em paralelo,

² <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res00/res26400.html> captura em 11/02/09

³ http://www.abepro.org.br/biblioteca/ENEGEP2001_TR104_0410.pdf, captura em 11/02/09

um ensaio em condições controladas foi instalado para avaliar o impacto da poeira de cimento em organismos vivos, neste caso indivíduos jovens de *Schinus terebinthifolius*, que foram submetidos a doses crescentes de poeira e nos quais foram avaliados o crescimento em altura, a área foliar, as massas fresca e seca das folhas e as concentrações de clorofila e macro e micronutrientes das folhas.

2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical Principles of Environmental Pollution**. Glasgow: Blackie Academy & Professional, 1997.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BURTON, M. A. S. **Biological monitoring**. London: King's College London, University of London, 1986.

FERRARI, R. **Avaliação ambiental de uma fábrica de cimento que co-processa resíduos industriais em fornos de clínquer**. Monografia (Especialização em Gestão e Engenharia Ambiental) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

KLUMP, A. Utilização de bioindicadores de poluição em condições temperadas e tropicais. In: MAIA, B. N.; MARTOS, H. L.; BARELLA, W. **Indicadores ambientais: conceitos e aplicações**. São Paulo: EDUC, 2001. p. 76-94.

KRUPA, S. V. **Air Pollution, People, and Plants: an Introduction**. Saint Paul: The American Phytopathological Society Press, 1997.

MARINGOLO, V. **Clinquer co-processado: produto de tecnologia integrada para sustentabilidade e competitividade da indústria de cimento**. Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

MILANEZ, B. Co-incineração de resíduos industriais em fornos de cimento: problemas e desafio. IN: **Encontro Nacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente**, IX, 2007, Curitiba. Disponível em: <<http://engema.up.edu.br/arquivos/engema/pdf/PAP0152.pdf>>. Acesso em: 06/08/2008.

SANTI, A. **Co-incineração e co-processamento de resíduos industriais perigosos em fornos de clínquer**: investigação no maior pólo produtor de cimento do país, região metropolitana de Belo Horizonte, MG, sobre os riscos ambientais, e propostas para a segurança química. Tese (Doutorado em Planejamento de Sistemas Energéticos) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Campinas, Campinas, 2003.

SHIMADA, H. **Impacto da Prospeção Geológica na Otimização do Processo de Produção de Cimento Portland na Fábrica de Cimento Votoran, Votorantim, SP.** Tese (Doutorado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

STRAALEN, N. M.; KRIVOLUTSKY, D. A. (Ed.). **Bioindicator Systems for Soil Pollution.** Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1995.

ZAKI, N.; KHATTAB, I.; ABD EL-MO, N. Removal of some heavy metals by CKD leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 21-27, 2007.

3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PRECIPITAÇÃO TOTAL EM UMA ÁREA SOB A INFLUÊNCIA DE EMISSÕES DE UMA FÁBRICA DE CIMENTO: TEORES DE MACRO E MICRONUTRIENTES.

RESUMO

As características químicas da água da chuva e suas variações sazonais foram monitoradas durante o ano de 2007 em uma área sob o impacto de emissões provenientes da mineração e do processo de fabricação do cimento. Teores de macro e micronutrientes foram avaliados em dez pontos em coletas realizadas a cada 14 dias. O pH da precipitação total da área se caracteriza como básico, com mais de 60% das amostras com pH entre 6,8 e 7,6. Isto reflete a forte presença de espécies alcalinas nesta localidade. Os elementos mais abundantes encontrados foram o Cl^- e o Ca, representando 86% da concentração total de íons da precipitação. A variação sazonal foi bem visível para alguns íons, como Ca, K, Mg, Na e Si, que apresentaram as maiores concentrações no período do inverno, assim como a condutividade e o pH. Entre os dez pontos selecionados, o ponto seis foi o que apresentou as médias mais altas, com exceção apenas para Na e pH, em que as maiores médias foram no ponto quatro e sete, respectivamente. Mediante a análise de componentes principais, os seguintes grupos foram formados: Si, Ca, Mg, Na e K, compondo o primeiro grupo; Zn e Cl^- , no segundo e $\text{NO}_3\text{-N}$ e Fe, caracterizando o terceiro grupo. Apenas Cu não foi identificado em apenas um grupo, pois apresentou coeficientes iguais para o segundo e para o terceiro fator.

Palavras-chave - Análise química da precipitação. Poeira de cimento. Macronutrientes. Micronutrientes.

3.1 - INTRODUÇÃO

As espécies químicas, inicialmente, encontram-se em reservatórios como a crosta terrestre, a hidrosfera (oceanos e água fresca), a criosfera (gelo e neve), a biosfera e a atmosfera. Essas espécies não ficam acumuladas para sempre em algum desses reservatórios e, dessa forma, são continuamente transferidas de um

local para o outro; esse processo é denominado de ciclagem geoquímica (WALLACE; HOBBS, 2006). Mediante a ação do vento, da água e dos organismos, as espécies químicas são transferidas para a atmosfera e, devido à natureza dinâmica desta e também das características dos próprios elementos, poderão ser transportadas para regiões remotas ou depositadas em locais próximos de sua origem (ODUM, 2007; CONKO *et al.*, 2004). Os vulcões são as mais importantes fontes da crosta, pois, além do grande número de gases, emitem uma grande quantidade de cinzas, pequenas partículas e metais pesados (WALLACE; HOBBS, 2006). Outras fontes definidas como naturais são as atividades sísmicas em regiões geotermiais, a ressuspensão de partículas, o transporte a longas distâncias a partir de zonas áridas, entre outras (VIANA *et al.*, 2002).

As atividades humanas também geram gases e partículas que são liberados na atmosfera, somando-se às fontes naturais. Entre essas atividades estão o desgaste de rodovias, a erosão de solos cultivados, a queima de biomassa e combustíveis fósseis e os processos industriais. Atualmente, a entrada global de partículas na atmosfera por atividades humanas é de aproximadamente 20% da quantidade gerada pelas fontes naturais. No entanto, a projeção para 2040 é de que essa porcentagem poderá se equiparar às quantidades naturais. Esse aumento será em função, principalmente, do grande uso de combustíveis fósseis (WALLACE; HOBBS, 2006).

Determinadas espécies químicas podem existir em várias fases. Por exemplo, nitrogênio pode ser encontrado no ar como vapor de ácido nítrico, dissolvido na precipitação ou nas gotículas das nuvens como nitrato e em vários sais na fase de aerossol. Espécies não voláteis, como metais, existem somente nas gotículas e aerossóis; o mesmo ocorre com gases, como HCHO (SEINFELD; PANDIS, 1998).

Os dois processos mais importantes para a remoção dos constituintes atmosféricos são a deposição seca e a deposição úmida. A deposição seca é a transferência direta não apenas de partículas, mas também de gases (ex. SO_2) e vapores (ex. HNO_3) para a terra. Ela é freqüente em superfícies úmidas, tais como os oceanos (BRIMBLECOMBE, 1996; HICKS *et al.*, 2006). A deposição úmida refere-se ao processo natural pelo qual o material é coletado pelas gotas de chuva, névoa ou neve, sendo, posteriormente, depositado na superfície terrestre (SEINFELD; PANDIS, 1998). A deposição seca caracteriza-se como um evento

contínuo, enquanto a deposição úmida é um evento episódico (JAMBERS *et al.*, 2000).

Os principais elementos químicos encontrados na precipitação são: sódio, cloreto, magnésio, potássio, cálcio, sulfato, amônio e nitrato (MELLO; MOTTA, 1987). Sódio, cloreto, magnésio e potássio têm origem nos borrifos da água do mar, formando os aerossóis de origem marinha. Cálcio, fósforo e nitrato são elementos de origem terrestre, com exceção do nitrato que tem como principal fonte os poluentes industriais liberados no ambiente, os demais resultam de atividades como uso da terra, queima de biomassa, poeira de estradas e de áreas cultivadas (WALLING, 1980)⁴.

A composição química da precipitação é variável no tempo e no espaço, pois depende das características microfísicas e dinâmicas das nuvens, da distância do mar, da composição química das massas de ar nas quais as nuvens são formadas e nas quais os eventos de chuva ocorrem, ocasionando o efeito de diluição (GOLLEY *et al.*, 1978; FUZZI, 1994 *apud* JAMBERS *et al.*, 2000). Portanto, a composição química da precipitação é o resultado da incorporação das partículas e dos poluentes atmosféricos nas nuvens de chuva. Essas duas fontes são difíceis de se estudar experimentalmente, mas a determinação da composição química da chuva, junto com a análise das condições meteorológicas, pode ajudar no entendimento das causas das mudanças na precipitação (SANUSI *et al.*, 1996).

Apresenta-se neste trabalho a composição química da precipitação total avaliada em dez estações em uma área industrial cimenteira com grande ocorrência de material particulado e atividade de co-processamento. A amostragem foi conduzida durante um ano, de janeiro de 2007 a janeiro de 2008. Os propósitos desse estudo foram determinar a qualidade da precipitação e sua distribuição espacial e temporal, ou seja, examinar os efeitos das emissões em relação às distâncias das fontes — mina e chaminés —, bem como verificar se as espécies químicas encontradas são originárias dessas mesmas fontes e se ocorrem alterações em relação às diferentes estações do ano.

Esta é a primeira iniciativa para investigar a composição química da precipitação na região metropolitana de Curitiba - PR. Os dados adquiridos, apesar

⁴ Em ARCOVA, F.C.S.; CICCIO, V.; SHIMOMICHI, P.Y. Qualidade da água e dinâmica dos nutrientes em bacia hidrográfica recoberta por floresta de Mata Atlântica. **Revista do Instituto Florestal**, São Paulo, v.5, n.1, p.1-20, 1993.

de localizados numa área pequena e diferenciada, contribuem significativamente para uma expansão do conhecimento limitado existente na região sobre a qualidade da água da chuva.

3.2 - MATERIAIS E MÉTODOS

Área de Estudo

A Cimento Rio Branco S.A., de propriedade do Grupo Votorantim, está instalada no município paranaense de Rio Branco do Sul, distante aproximadamente 29 Km da capital, Curitiba (Figura 1). A população total do município é de 32.815 habitantes⁵. A produção de minerais não metálicos, a extração mineral e a produção química são as indústrias dominantes no município⁶.

Com altitude média de 892 m, o município está localizado na folha topográfica de Rio Branco do Sul. O relevo da área é controlado por rochas do Grupo Açungui, nos quais ocorrem, essencialmente, mármore com intercalações de filitos e quartzitos (SALAMUNI; BIGARELLA, 1967). Tais rochas definem uma geomorfologia acidentada, com cumes agudos e vales estreitos e profundos. Também ocorrem dolinas e cavernas, devido aos processos de dissolução das rochas calcárias (relevo cárstico). Diques de rochas básicas formam cristas contínuas e retilíneas de direção noroeste — resultado da sua maior resistência ao intemperismo em relação às rochas adjacentes.

Climaticamente, a área de estudo situa-se na zona subtropical sul, compreendida entre os paralelos 25º e 35º, segundo STRAHLER (1978). O clima para essa região, segundo a classificação de Köppen, é do tipo Cfb, característica de uma região de clima temperado quente (mesotérmico), com chuvas durante todo o ano, verões brandos e invernos mais rigorosos. A média de temperaturas dos meses mais quentes é inferior a 22^o C e a dos meses mais frios é inferior a 18 ^oC, com umidade relativa do ar entre 80% e 85%. As chuvas diminuem nos meses de inverno (maio a agosto) e são mais intensas nos meses de verão (novembro a fevereiro). Em linhas gerais, o volume das chuvas diminui do Sul para o Norte, com

⁵ www.ipardes.gov.br/perfil_municipal/MontaPerfil.php?Municipio=83540&btOk=ok, captura em 30/03/09

⁶ www.parana.gov.com, captura em 28/03/2001

médias pluviométricas situadas entre 1.200 mm e 1.300 mm anuais (ITCF, 1987 e CORRÊA *et al.*, 1994)⁷.

A direção predominante dos ventos na região é de sudeste para noroeste.

Metodologia Amostral

Durante 12 meses — Janeiro de 2007 a Janeiro de 2008 — foram coletadas 220 amostras da precipitação total em 10 pontos selecionados na área da fábrica Cimento Rio Branco. Esses pontos foram escolhidos tomando-se a direção preferencial dos ventos, que é de sudeste para noroeste, e seguindo duas linhas imaginárias que atravessavam a área a ser monitorada com diferentes distâncias das chaminés e da mina (Tabela 1 e Figura 2). Os amostradores de precipitação total (*bulk deposition*) foram instalados em áreas abertas, sem a interferência de vegetação. Eles eram compostos por bombonas de 60 l, com funil de polietileno (0,03 m²) fixado sobre a tampa. Esse tipo de amostrador tem como grande vantagem o custo baixo e a facilidade de instalação e locomoção. No entanto, tem como características limitadoras amostrar tanto a deposição úmida quanto a seca, bem como não impedir a perda de água por evaporação. Para minimizar este efeito, colocou-se uma tela no final do funil evitando-se também a entrada de grandes partículas, insetos e folhas. Outra medida adotada foi pintar os recipientes com tinta aluminizada para bloquear a passagem da luz solar e, assim, evitar a proliferação de colônias de bactérias e algas. As coletas foram realizadas a cada 14 dias. Nesses eventos, anotava-se a altura da coluna d'água em centímetros (cm), com o auxílio de um metro, para se estimar o volume de chuva. Em casos de muito pouca precipitação, o volume era verificado em uma proveta. Em seguida, duas amostras da água eram acondicionadas em potes de polietileno, com capacidade de 125 ml, previamente lavados com HCl 3% e enxaguados repetidamente com água desionizada. Após a coleta do material, as bombonas eram limpas com água desionizada, a aplicação de uma escova para a remoção de material particulado era feita quando necessário. Ao chegarem ao laboratório, em uma das amostras eram medidos o pH e a condutividade. A outra amostra era filtrada com auxílio de filtros de nitrato de celulose com porosidade de 0,45 µ. As amostras ficaram armazenadas em geladeira (4°C) até o processamento para análise.

⁷ Em: www.mineropar.pr.gov.br/arquivos/File/publicacoes/relatorios_concluidos/12_1_relatorios_concluidos.pdf, captura em 20/10/08.

Medidas de Volume

Para calcular o volume de chuva, as bombonas foram previamente calibradas e uma equação de terceiro grau gerada, dada a seguir. A área do funil também foi verificada e aplicando-se a regra de três o volume foi transformado em mm ou l/m².

$$P = -1,75 + 0,88.h + 0,012.h^2 - 0,00012.h^3$$

em que

P = precipitação do período (litros)

h= altura da coluna d'água (cm)

Para se obter o volume total em mm, usou-se a seguinte fórmula:

$$V = P/0,03$$

em que

0,03 é a área do funil em m²

P= precipitação do período em litros

Análises químicas

Medidas de pH e condutividade

O pH de cada amostra não filtrada da precipitação total foi medido com um potenciômetro WTW 330i (precisão $\leq 0,005$ pH ± 1 dígito). Para calibração, soluções padrão com pH 4,0 e 7,0 foram usadas. As mensurações eram feitas sem agitação, aguardando-se a estabilização do valor de leitura.

As medidas de condutividade, avaliadas nas mesmas amostras não filtradas, foram realizadas em condutivímetro calibrado com solução padrão de KCl com condutividade de 147 μ S/cm a 25⁰C.

Elementos

As análises foram realizadas no Laboratório de Biogeoquímica e Nutrição de Plantas (LABINP) do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da Universidade Federal do Paraná.

Foram avaliados os teores de Sódio (Na), Potássio (K), Cálcio (Ca), Magnésio (Mg), Alumínio (Al), Ferro (Fe), Silício (Si), Manganês (Mn), Zinco (Zn), Cobre (Cu), nitrogênio na forma de nitrato (NO₃-N) e Cloreto (Cl⁻).

Na e K foram lidos por espectrofotometria de emissão em chama. Ca, Mg, Al, Fe, Si, Mn, Zn e Cu foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica em equipamento Shimadzu, modelo AA-6200. A leitura de nitrato foi

realizada em espectrofotômetro Shimadzu UV/VIS, modelo 1240-Mini por espectrofotometria de absorção ultra-violeta segundo NORMAN; STUCKI (1981). As determinações de cloreto foram baseadas em metodologia descrita por TEDESCO *et al.* (1995) por espectrofotometria, em equipamento Shimadzu UV/VIS, modelo 1240-Mini.

Análises Estatísticas

As análises foram realizadas nos softwares estatísticos SPSS (*Statistical Package for the Social Sciences*) versão 16 e Statistica versão 7. Os dados obtidos não apresentaram distribuição normal (verificado pelo teste de *Kolmogorov-Smirnov*). Devido a esse fato, preferiu-se o uso de técnicas não paramétricas para avaliação das relações e testes de hipóteses. Para verificar a igualdade das medianas da população entre grupos, aplicou-se o teste de *Kruskal-Wallis* e, posteriormente, o teste de *Comparações Múltiplas* nos casos em que foram rejeitadas as hipóteses de igualdade entre os grupos. A análise de correlação foi feita mediante o teste de *Correlação de Spearman*. Para todas as análises considerou-se o nível de significância de 5%, bilateral.

Para complementar e facilitar o entendimento dos resultados, técnicas da estatística multivariada também foram utilizadas. O primeiro teste aplicado foi o de *Análise Fatorial*. Segundo PLAISANCE *et al.* (1996), esta abordagem estatística foi introduzida por HOPKE *et al.* (1976)⁸ em um estudo da caracterização de diversos elementos do aerossol urbano. Ela tem por princípio reduzir o número original de variáveis, mediante a extração de fatores independentes, que possam explicar as variáveis originais.

Para dados provenientes de contagens recomenda-se usar a transformação logaritmo natural para se obter uma aproximação à normalidade. Como havia muitos valores zero, optou-se pela transformação $\log(x+1)$, o que implica que o valor transformado seja matematicamente definido e positivo para todos os dados. Foram adotados os dados provenientes dos resíduos da regressão linear entre o

⁸ HOPKE, P. K.; GLADNEY E. S. ; GORDON G.E.; ZOLLER W. H.; JONES A. G. The use of multivariate analysis to identify sources of selected elements in the Boston urban aerosol. **Atmospheric Environment**, v. 10, p. 1015-1025, 1976.

log(volume) e log(elemento), isso por ter mostrado o efeito significativo do volume na concentração dos elementos.

O método utilizado foi de *Componentes Principais*, onde o primeiro fator tem o maior percentual de explicação da variância total, o segundo tem o segundo maior e assim por diante.

O método de rotação de fatores aplicado foi o *VARIMAX*, o mais utilizado na literatura. Após a rotação dos fatores os percentuais de variância explicada para cada componente são geralmente alterados, tornando-se mais homogêneos. Se isso acontecer significa que a rotação é importante para melhor interpretação dos fatores.

Para verificar se os dados são ou não adequados para a detecção de estruturas os seguintes testes foram aplicados: *Kaiser-Meyer-Olkin (KMO)* e *Bartlett*. O primeiro teste é um indicador que compara a magnitude do coeficiente de correlação observado com a magnitude do coeficiente de correlação parcial. Já o teste de esfericidade de *Barlett* verifica se a matriz de correlação é identidade (sem correlação entre as variáveis), o que é indesejável para a aplicação da *Análise Fatorial*, na qual as variáveis devem estar correlacionadas. Dados complementares sobre a análise fatorial podem ser encontradas em PLAISANCE *et al.* (1996).

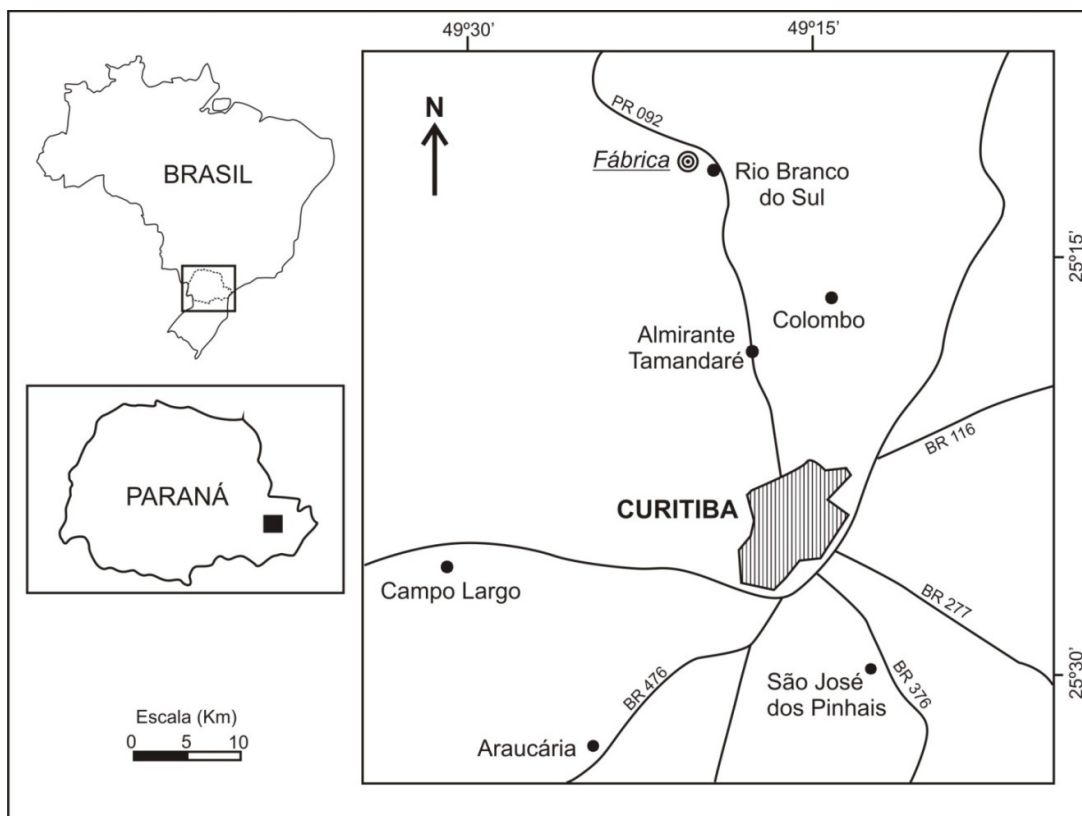


FIGURA 1 – MAPA DE LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

TABELA 1- LOCALIZAÇÃO E DISTÂNCIA DOS PONTOS DE COLETA DAS FONTES DE EMISSÃO

Ponto	Localização (LON/LAT)	Mina (m)	Chaminés* (m)
1	49°10'14"/25°11'55"	3.550	920
2	49°19'11"/25°11'42"	3.280	730
3	49°19'44"/25°11'46"	2.900	560
4	49°19'42"/25°11'43"	2.850	520
5	49°19'36"/25°11'20"	2.370	250
6	49°19'45"/25°11'28"	2.520	200
7	49°20'0"/25°11'30"	2.290	790
8	49°19'54"/25°11'3"	1.570	1.060
9	49°20'1"/25°11'3"	1.500	1.180
10	49°20'7"/25°11'0"	1.350	1.360

* Distância calculada a partir da Praça Ambiental - ver figura 2.



FIGURA 2 – A) - LOCALIZAÇÃO DA MINA E DA FÁBRICA DE CIMENTO (FONTE: GOOGLE EARTH, 2009) E B) - FOTO AÉREA DA ÁREA E LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA DA PRECIPITAÇÃO TOTAL (NÚMEROS DE 1 A 10) E DA PRAÇA AMBIENTAL (PA). ESCALA: 1:10000; FONTE: AEROIMAGEM, 2003

3.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

De Janeiro de 2007 a Janeiro de 2008, 220 amostras da precipitação total foram obtidas em dez locais de amostragem. O gráfico 1 mostra a variação do volume médio de precipitação coletada ao longo do tempo. A média geral obtida para o período de 13 meses de coleta foi de 111,3 mm de chuva. O período de maior volume precipitado observado foi no Verão, seguido da Primavera, Inverno e Outono (Gráfico 2). As estações com valores estatisticamente diferentes foram Verão e Outono, Outono e Primavera, Inverno e Primavera (Apêndice 1).

O pH médio de 219 amostras⁹ foi de 7,1 e a condutividade média de 72,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Os valores médios de pH, entre os dez pontos, variaram de 6,7 a 7,3, sendo o mais baixo no ponto um e o mais alto no ponto sete (Tabela 2). O Gráfico 3 mostra as freqüências mais comuns encontradas e no Gráfico 4 é possível observar que mais de 35% das amostras apresentaram pH na faixa de 7,2 a 7,6 e mais de 30% entre os valores de 6,8 e 7,2. Comparando os valores de pH das amostras coletadas ao pH natural da chuva — que é na faixa de 5,6, fica evidente o caráter mais alcalino delas. Essa situação é gerada pela contribuição de partículas alcalinas, principalmente pelo material particulado oriundo da exploração de rochas carbonáticas no entorno da fábrica e também da produção de cimento. Os valores observados nesse trabalho são semelhantes aos apresentados por ALASTUEY *et al.* (1999). GLAVAS; MOSCHONAS (2002) evidenciam a influência de partículas alcalinas no pH da precipitação, uma vez que observaram que a precipitação no local estudado sofre influência de um fator alcalino, que eles identificaram ser poeira de calcita transportada do Norte da África e, em uma menor escala, os solos calcários locais. Quando as condições meteorológicas não são favoráveis à dispersão da poeira do Saara até a costa mediterrânea da Grécia, uma precipitação mais ácida é, então, observada. Já TOPÇU *et al.* (2002) comentam que a alcalinidade encontrada na precipitação em uma área rural de Ankara, na Turquia, é devido à alta carga de íons de cálcio na forma de CaCO_3 por causa da natureza alcalina do solo.

⁹ A amostra do ponto 9, referente ao dia 02/08/07, estava com uma coloração esbranquiçada indicando uma contaminação e por isso não foi utilizada para as análises químicas.

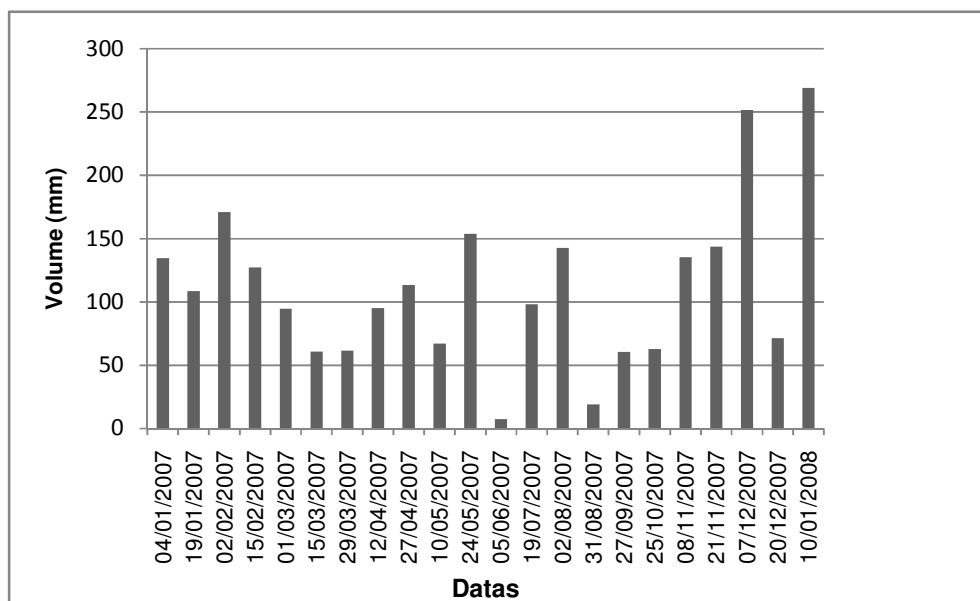


GRÁFICO 1- DISTRIBUIÇÃO DA MÉDIA DO VOLUME DE PRECIPITAÇÃO DOS DEZ PONTOS NO PERÍODO DE JANEIRO DE 2007 A JANEIRO DE 2008

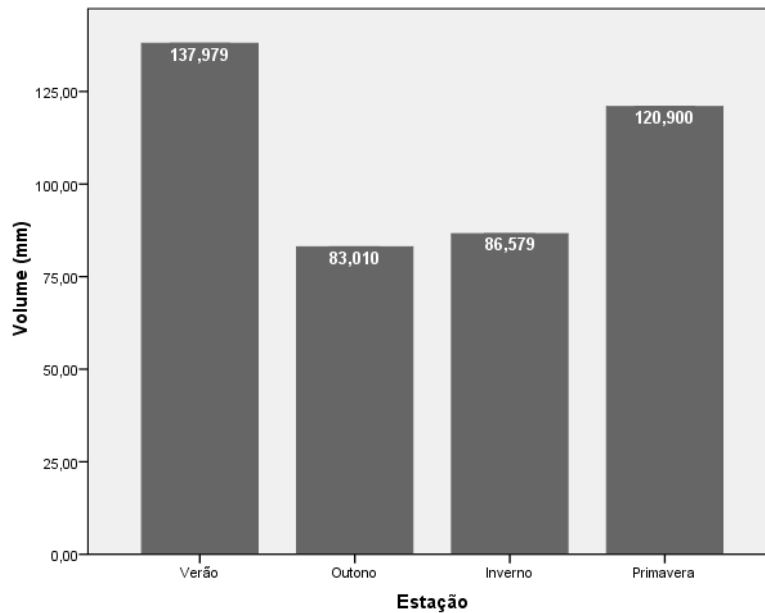


GRÁFICO 2- MÉDIA MENSAL DO VOLUME DE PRECIPITAÇÃO POR ESTAÇÃO NO PERÍODO DE JANEIRO DE 2007 A JANEIRO DE 2008

TABELA 2 - VALORES MÉDIOS DA CONCENTRAÇÃO IÔNICA TOTAL (mg/l) DA FRAÇÃO SOLÚVEL DA PRECIPITAÇÃO DURANTE O ANO DE 2007 NOS DEZ PONTOS AVALIADOS

Ponto	Volume*	Ca	Mg	Na	K	Fe	Cu	Si	Zn	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	pH	Condutividade**
1	106,5	6,21	0,51	0,15	0,85	0,08	0,02	0,38	0,03	0,23	9,10	6,77	65,83
2	97,0	7,05	0,53	0,26	0,60	0,04	0,02	0,28	0,03	0,12	7,71	6,85	67,28
3	100,6	7,86	0,61	0,28	0,56	0,04	0,02	0,65	0,04	0,10	8,53	6,98	82,91
4	134,0	8,75	0,68	0,49	0,71	0,04	0,02	1,11	0,04	0,09	7,95	7,05	91,33
5	96,1	8,20	0,65	0,17	0,55	0,04	0,02	0,62	0,04	0,10	5,95	7,10	81,04
6	153,1	10,4	1,12	0,43	1,75	0,04	0,02	2,22	0,03	0,11	8,28	7,28	137,00
7	110,1	5,70	0,54	0,29	0,53	0,05	0,02	0,42	0,03	0,17	9,27	7,35	71,23
8	113,0	3,67	0,32	0,13	0,28	0,05	0,02	0,14	0,04	0,22	6,86	7,32	34,46
9	100,4	3,74	0,28	0,17	0,23	0,04	0,02	0,11	0,03	0,10	10,92	7,24	44,19
10	102,3	4,67	0,35	0,08	0,31	0,05	0,02	0,10	0,03	0,13	4,38	7,17	46,53
Geral	111,3	6,64	0,56	0,25	0,64	0,05	0,02	0,60	0,04	0,14	7,88	7,11	72,31

*Valores expressos em mm

** valores expressos em µS/cm

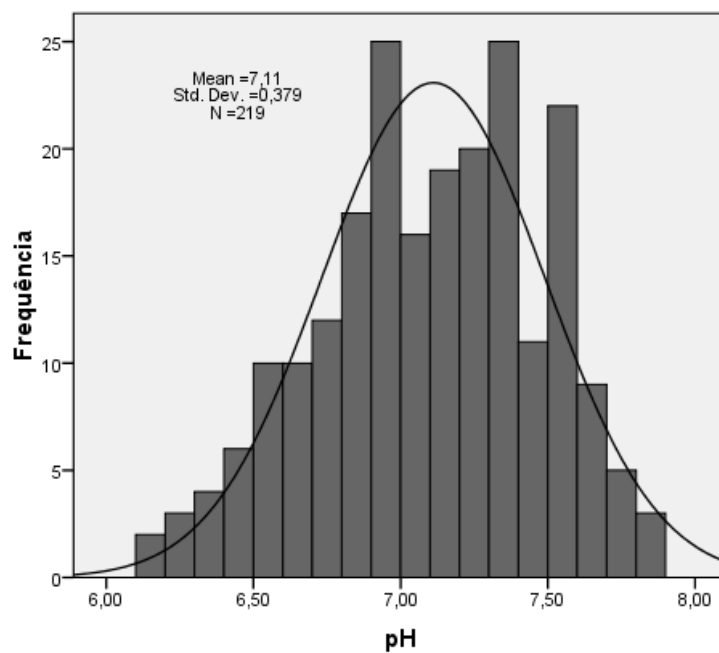


GRÁFICO 3- HISTOGRAMA DOS VALORES DE pH NA PRECIPITAÇÃO TOTAL

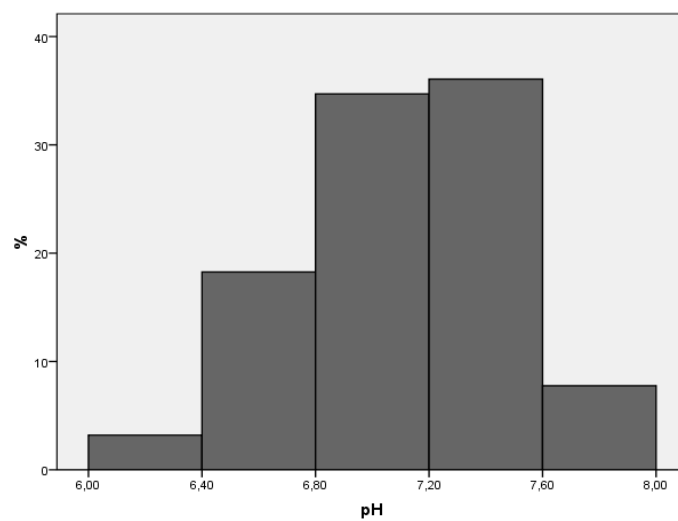


GRÁFICO 4 – HISTOGRAMA DOS PERCENTUAIS EM RELAÇÃO AO NÚMERO DE CASOS DE pH ENCONTRADOS

AIKAWA *et al.* (2003) relataram valores mais altos de pH nas amostras de precipitação total comparativamente às amostras de precipitação apenas úmida, segundo MIGLIAVACCA *et al.* (2005) isso decorre, provavelmente, do acúmulo de material particulado no sistema de coleta. Foi possível observar uma forte deposição de particulado nos sistemas coletores utilizados nesse estudo. Como a poeira de cimento tem composição muito semelhante ao próprio cimento, quando depositada e em contato com a umidade sofre um processo de solidificação, ficando aderida com muita facilidade nas superfícies. Essa camada de poeira foi observada nos funis de coleta da precipitação exigindo a aplicação de força para a remoção da mesma. Outra situação encontrada foi a quantidade de partículas depositadas no fundo da bombona do sistema coletor, fatores que podem ter contribuído para os valores mais altos de pH.

Entre as estações do período avaliado, o maior valor de pH foi observado no Inverno, seguido da Primavera, do Outono e do Verão. Nota-se que o valor de pH não está relacionado ao volume de chuva, pois o maior valor foi no período mais seco, porém o segundo maior valor foi na Primavera — a segunda estação com maior volume de precipitação. A correlação entre o pH e o volume foi pouco estreita e inversa ($r = -0,11$, $p > 0,05$). As estações com valores estatisticamente diferentes foram Verão e Inverno, Verão e Primavera, Outono e Inverno e Outono e Primavera (Apêndice 1).

A condutividade foi mais alta no Inverno, seguido da Primavera, do Outono e do Verão. Apenas Verão e Outono não diferem estatisticamente entre si (Apêndice 1). Volume e condutividade apresentaram uma correlação inversa pouco estreita ($r = -0,30$, $p < 0,01$) (Tabela 3), indicando que o valor mais alto da condutividade está mais relacionado à deposição seca do que ao baixo volume de chuva, apesar desse também influenciar.

A Tabela 2 mostra também as concentrações encontradas para os diferentes cátions e ânions nos dez pontos amostrados durante o período estudado. As concentrações apresentam uma grande variação — um comportamento típico na análise da química da precipitação —, onde a concentração mais alta observada foi de 10,9 mg/l de Cl^- e a mais baixa de 0,02 mg/l de Cu. Entre os dez pontos, as médias mais homogêneas são observadas nos elementos que apresentaram concentrações mais baixas, como Cu, Fe e Zn, com valores muito semelhantes

entre eles. Com base nos valores observados, a seguinte ordem de concentração foi obtida: $\text{Cl}^- > \text{Ca} > \text{K} > \text{Si} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{NO}_3\text{-N} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Cu}$.

De maneira geral, observa-se a dominância de cloreto (47%) e de cálcio (39%) nas soluções da precipitação total da área estudada, esses dois íons juntos respondem por 86% da concentração total. A maior média encontrada de cloreto foi no ponto nove, com 10,9 mg/l, e a menor no ponto dez, com 4,4 mg/l. Para o Ca, o maior valor médio foi encontrado no ponto seis, com 10,4 mg/l, o menor valor foi observado no ponto oito, com 3,7 mg/l. É interessante observar que para o Ca as concentrações decrescem nos pontos mais próximos da mina, se apresentando mais alta no local onde ocorre maior deposição de material particulado — no ponto 6. Isto sugere que a principal fonte do elemento seria a poeira de cimento emitida pela fábrica e não pelo processo de mineração. Mg, K e Si apresentaram o mesmo comportamento, indicando a mesma fonte de origem para estes elementos. Esta hipótese é reforçada ao se observar a dinâmica destes elementos na precipitação ao longo do tempo (Figura 3). Apesar das curvas apresentarem magnitudes de valores diferentes, elas mostram uma mesma tendência, com os maiores valores de concentração ocorrendo em períodos de menor precipitação (Gráfico 1). Essa situação não é compartilhada por cloreto, que apresentou certa variação entre os dez pontos estudados (Tabela 2).

Diferenças estatisticamente significativas foram encontradas para as seguintes variáveis entre os dez pontos avaliados: Ca, Mg, K, Na, Si, condutividade e pH, todos com valores $<0,01$. No entanto, as variáveis volume de precipitação, Cu, Fe, Zn, Cl^- e $\text{NO}_3\text{-N}$ não apresentaram diferenças entre os pontos selecionados na área (Apêndice 1).

Como citado anteriormente, Ca, Mg, K e Si, bem como condutividade, apresentaram maiores concentrações no ponto seis (Tabela 2). Das diferenças estatisticamente significativas encontradas a grande maioria está relacionada com esse ponto. Apenas Na e pH, que também foram diferentes estatisticamente entre os dez pontos, não apresentaram as maiores médias no ponto seis, mas no ponto quatro e sete, respectivamente.

TABELA 3 - COEFICIENTE DA CORRELAÇÃO DE SPEARMAN DOS ÍONS NA PRECIPITAÇÃO TOTAL DOS DEZ PONTOS AVALIADOS DE JANEIRO DE 2007 A JANEIRO DE 2008

	Vol	NO ₃	Cu	Zn	Si	Ca	Mg	Fe	Na	K	Cl ⁻	pH	Condutividade
Vol	1,00	-0,26**	0,11	-0,07	-0,08	-0,39**	-0,45**	0,26**	-0,36**	-0,32**	-0,25**	-0,11	-0,30**
NO₃		1,00	0,15*	-0,06	-0,01	0,11	0,16*	0,11	0,02	0,07	0,12	-0,04	0,08
Cu			1,00	-0,02	-0,20**	-0,16*	-0,16*	0,07	-0,20**	-0,18**	0,07	0,00	-0,16*
Zn				1,00	0,04	-0,11	-0,06	-0,32**	-0,19**	-0,14*	0,43**	-0,37**	-0,40**
Si					1,00	0,36**	0,37**	-0,03	0,35**	0,42**	0,13*	0,09	0,38**
Ca						1,00	0,78**	-0,11	0,46**	0,62**	0,14*	0,07	0,77**
Mg							1,00	-0,13	0,56**	0,70**	0,14*	0,15*	0,77**
Fe								1,00	0,02	0,01	-0,27**	0,26**	0,07
Na									1,00	0,58**	0,12	0,22**	0,59**
K										1,00	0,24**	0,13	0,71**
Cl⁻											1,00	-0,25**	0,03
pH												1,00	0,33**
Condutividade													1,00

Valores seguidos de asterisco (*) apresentam diferença estatisticamente significativa ao nível de 5% e seguidos de dois asteriscos (**) diferença ao nível de 1%.

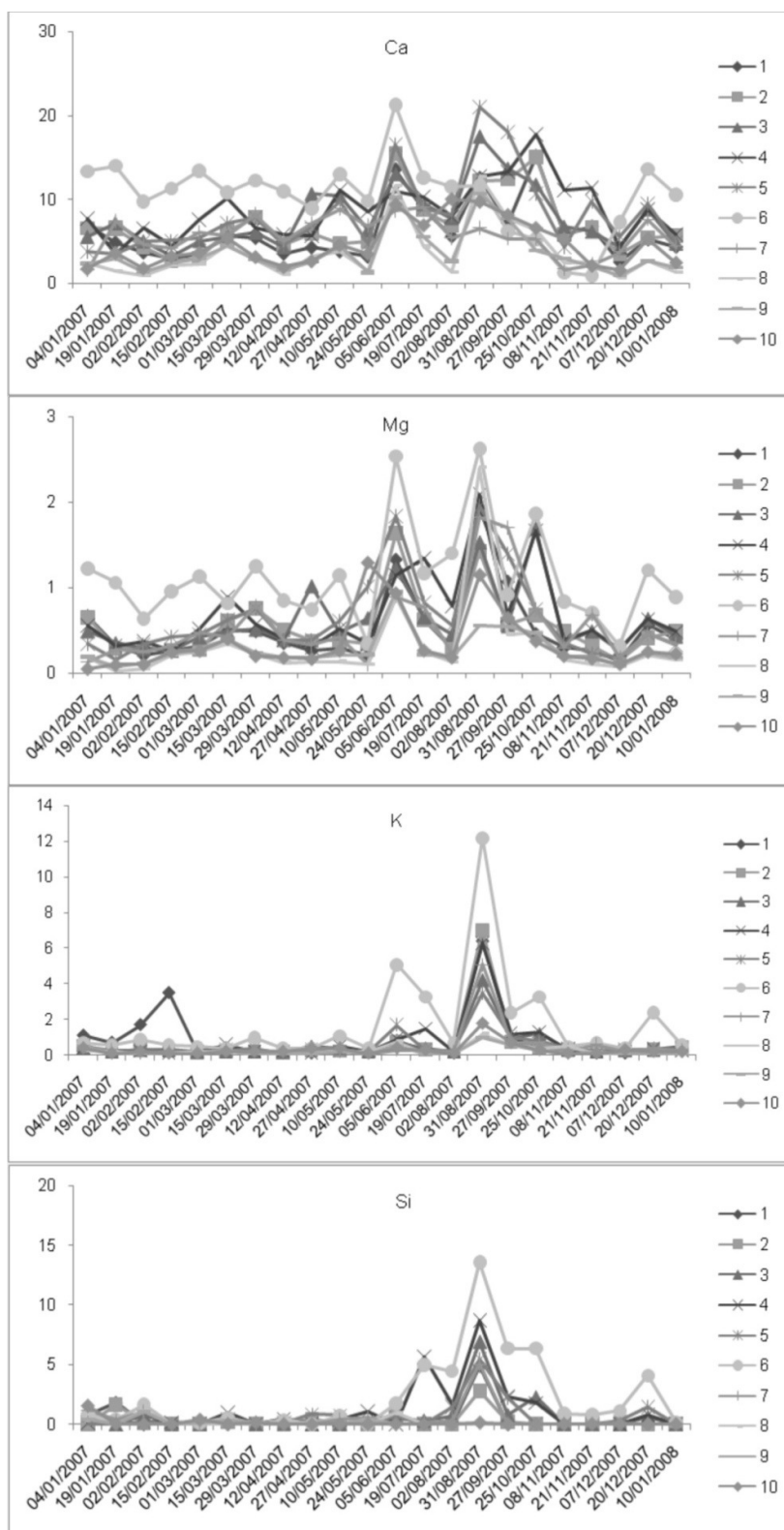


FIGURA 3 – CONCENTRAÇÃO DE Ca, Mg, K E Si (em mg/l) NA PRECIPITAÇÃO TOTAL NO PERÍODO DE JANEIRO DE 2007 A JANEIRO DE 2008 NOS DEZ PONTOS DE COLETA

Os elementos determinados apresentaram variabilidade temporal ao longo do período estudado e o seguinte padrão foi obtido em relação às estações do ano: no Verão Zn apresentou a maior concentração, no Outono Cu e Cl^- , na Primavera NO_3^- -N e Fe. No Inverno Ca, K, Mg, Na, Si, pH e condutividade foram mais altos. Devido às suas baixas dependências de deposição em relação ao volume de precipitação, Ca, K, Mg, Na e Si demonstram a importância do seu local de origem, uma vez que entram em maior quantidade no ambiente pela deposição seca. Isso fica confirmado em trabalhos comparativos de deposição apenas úmida e total, onde a concentração dos íons é sempre maior na total devido à influência do material particulado, e em trabalhos que comparam a entrada de íons em estações secas e úmidas (CAMPOS *et al.*, 1998; de MELLO, 2001; LARA *et al.*, 2001; MIGLIAVACCA *et al.*, 2005; STAELENS *et al.*, 2005). O fluxo de deposição pode ser de 5 a 40% maior na precipitação total em relação à apenas úmida, essa variação dependerá da localização, do clima, do amostrador utilizado e dos componentes químicos presentes na atmosfera (ERISMAN, 2005).

Segundo QUEROL *et al.* (1998), em um trabalho desenvolvido no nordeste da Espanha, em um clima continental, Ca apresenta, como padrão, um pico máximo no verão e um mínimo no inverno. Porém, em um outro trabalho, também realizado na mesma localidade da Espanha, ALASTUEY *et al.* (1999) observaram que Ca não apresentou maiores concentrações no verão como esperado e sugerem que uma fonte externa deve ser considerada para a sua deposição. Apesar das diferenças climáticas entre a Espanha e o Brasil, neste trabalho foi observado que Ca apresentou maior concentração no inverno e menor concentração no verão, fato este que pode indicar a influência de fontes externas. Segundo MIGLIAVACCA *et al.* (2005) a concentração de Ca nas amostras de precipitação total e úmida indica uma origem do solo, devido às atividades de mineração e extração de calcário na área de estudo.

O comportamento do nitrato, no entanto, foi diferente, pois ele apresentou seu pico máximo na primavera, como pode ser observado no gráfico 5. Segundo ALASTUEY *et al.* (1999), a concentração do nitrato é claramente influenciada pelo volume de chuva; indicando a eficiência de captura desse ânion pela precipitação e, também, sugerindo a contribuição de fontes externas.

A concentração de Cl^- foi maior no período mais seco — o Outono, e menor no segundo período mais chuvoso — a Primavera, indicando que a principal forma de entrada foi a deposição seca, como observado para Ca, Mg, Si e K. Enquanto que o Cu, apesar de apresentar a concentração mais alta também no outono, teve a menor média observada no inverno, estação que apresentou o segundo menor volume de precipitação. Zn foi o único elemento que apresentou maior valor médio no verão.

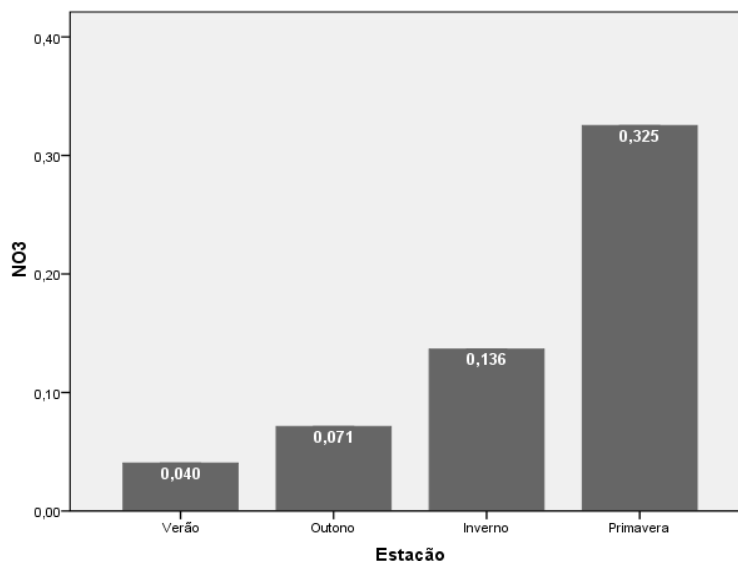


GRÁFICO 5 – MÉDIA DA CONCENTRAÇÃO DE NO_3 (mg/l) NA PRECIPITAÇÃO TOTAL NAS QUATRO ESTAÇÕES DO ANO

Componentes Principais

Mediante a aplicação da Análise de Componentes Principais foi possível agrupar os elementos avaliados em três grupos ou três fatores. A tabela 4 mostra os resultados da Análise Fatorial com a matriz dos componentes após rotação dos fatores pelo método VARIMAX — a rotação de fatores é realizada a fim de se obter uma interpretação mais fácil da estrutura dos fatores; a que elementos cada fator está associado. A comunalidade de cada elemento, que pode ser vista como estimativas da variância de cada variável devido aos componentes ou fatores, se apresentou maior ou igual a 0,5 com exceção do Ca, indicando que esse elemento não contribui muito para a Análise Fatorial.

Para se determinar o número de fatores a serem considerados, utilizaram-se os autovalores (eigenvalues) da matriz de correlação dos dados, considerando os autovalores acima de 1,0 (critério de Kaiser). Três autovalores foram maiores, indicando que podem ser extraídos três fatores.

O percentual de variância explicada em cada um dos componentes é dado pela razão entre o autovalor e o número de elementos, aqui dez. Isso sempre é válido quando se trabalha com a matriz de correlação, como é o caso deste trabalho. Assim o primeiro componente conta por 30,9% da variabilidade total; o segundo componente representa 18,7% e o terceiro 12,6%, somando 62,3% da variabilidade dos dados sendo explicada por esses três componentes.

Apesar das baixas comunalidades encontradas para alguns elementos e o percentual de variância explicada pela análise não ser muito elevado, os grupos parecem ser bem distintos (Tabela 4).

TABELA 4 – RESULTADOS DA ANÁLISE DE FATORES PRINCIPAIS PARA A COMPOSIÇÃO DA PRECIPITAÇÃO TOTAL NAS AMOSTRAS COLETADAS DE JANEIRO DE 2007 A JANEIRO DE 2008

Parâmetro	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Comunalidades
NO₃			0,81	0,66
Cu		0,46	0,48	0,50
Zn		0,73		0,70
Si	0,81			0,66
Ca	0,60			0,40
Mg	0,84			0,72
Fe			0,74	0,57
Na	0,70			0,51
K	0,88			0,80
Cl⁻		0,86		0,77
Fração da variância total (%)	30,95	18,75	12,61	Total: 62,31

A análise KMO indica se a Análise Fatorial pode ser útil para os dados, para isso esperam-se valores acima de 0,5. Como para os dados deste estudo essa estatística foi de 0,7 conclui-se que a Análise Fatorial pode ser adequada aqui.

O teste de Bartlett verifica se a matriz de correlação é identidade (sem correlação entre as variáveis), o que é indesejável para aplicação da Análise

Fatorial, na qual as variáveis devem estar correlacionadas. Valores p abaixo de 0,05 indicam que a análise pode ser útil aos dados. Aqui o valor encontrado foi menor que 0,001, indicando um bom ajuste.

Após a aplicação de todos os testes, descritos acima, os elementos avaliados ficaram dispostos da seguinte forma: o primeiro fator é composto pelos elementos Si, Ca, Mg, Na e K. O segundo fator consiste de Zn e Cl⁻ e no terceiro fator encontramos os elementos NO₃-N e Fe. O elemento Cu não foi identificado prioritariamente em nenhum grupo, pois apresentou coeficientes iguais para o segundo e o terceiro fator (Gráfico 6).

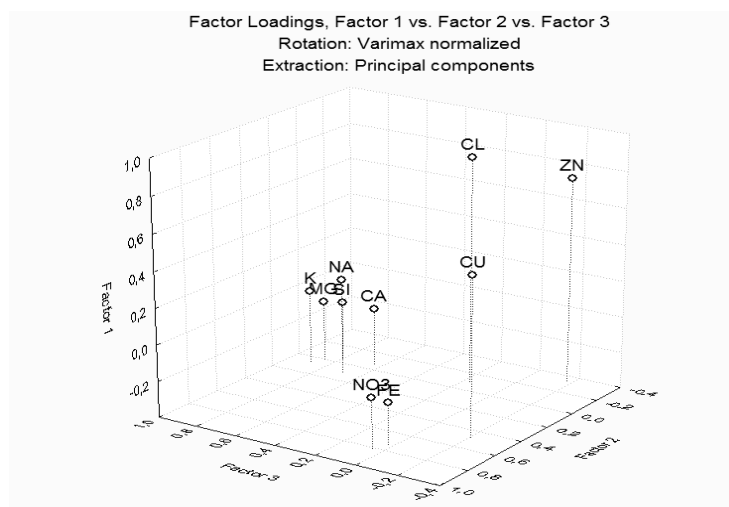


GRÁFICO 6 – CARGA DOS TRÊS FATORES RESULTANTES DA ANÁLISE FATORIAL NA PRECIPITAÇÃO TOTAL DO PERÍODO DE JANEIRO DE 2007 A JANEIRO DE 2008

A presença dos elementos Si, Ca, Mg, Na e K num mesmo grupo já era esperada. Esses elementos estão provavelmente vinculados tanto às atividades mineradoras quanto à fabricação do cimento. Para a formação do clínquer são utilizados como matéria-prima o calcário e a argila. O calcário é a principal rocha empregada e sua composição é rica em Ca e Mg¹⁰, enquanto a argila fornece a sílica, além dos óxidos de alumínio e de ferro. Em relação à produção, segundo

¹⁰ “De um modo geral, o termo calcário é usado para definir todas as rochas carbonatadas compostas por calcita (carbonato de cálcio) e/ou dolomita (carbonato de cálcio e magnésio), podendo conter impurezas, silicatos, fosfatos, sulfetos, sulfatos, óxidos e outros, além de matéria orgânica“. Em: http://www.mineropar.pr.gov.br/arquivos/File/publicacoes/relatorios_concluidos/05_relatorios_concluidos.pdf. Captura em 11 de novembro de 2008.

MANDRE; OTS (1999), em Kunda, Estônia, o maior fator danoso sobre um ecossistema nas proximidades de uma fábrica de cimento foi a poeira liberada, constituindo entre 87 e 91% do total expelido. A composição química da poeira do cimento, como pode ser observada na tabela 5, apresenta todos os elementos acima citados, com a prevalência do Ca e Si que podem representar até 70% da composição total. A produção e a dispersão da poeira de cimento, assim como de outros particulados, são devidas ao processo de preparo do próprio cimento. A poeira é liberada de atividades como a trituração do material bruto (como o calcário e o carvão) e de produtos posteriores como o clínquer. Processos secundários, tais como carregamento e armazenamento da matéria-prima e do produto final, também auxiliam na dispersão da poeira. Mesmo após o processo de deposição, principalmente através do trânsito de caminhões na área da fábrica, a poeira acaba por ser retrabalhada e novamente circula pelo ambiente.

A poeira de fábrica de cimento é um poluente primário, ou seja, é emitida diretamente da fonte. Ela apresenta fração granulométrica de silte (2-20µm) a areia fina (20-200µm), de forma que a maior parte de suas partículas encaixa-se, portanto, em material particulado grosso. Apenas a parte mais grossa dessa poeira pode ser vista a olho nu, uma vez que partículas com até 10µm só são visualizadas em microscopia (KRUPA, 1997).

TABELA 5 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA POEIRA DE CIMENTO

Composição da poeira emitida pela fábrica de cimento ¹		Composição da poeira disponível na literatura ²	
Substâncias	Porcentagem (%)	Substâncias	Porcentagem (%)
CaO	36,36	CaO	40-50
SiO ₂	12,59	SiO ₂	12-17
Al ₂ O ₃	6,78	AlO ₃	3-5
Fe ₂ O ₃	0,46	Fe ₂ O ₃	1-3
MgO	5,73	MgO	2-4
K ₂ O	1,43	K ₂ O	4-9
SO ₃	0,36	SO ₃	4-8

¹Dados fornecidos pela Cimento Rio Branco referentes a abril de 2000.

²MANDRE; TUULMETS (1997).

Pelo fato da grande concentração de cloreto nas amostras e ele estar relacionado com o Zn pela Análise Fatorial, acredita-se que a origem desses elementos, que compõem o segundo grupo, seja antropogênica. No trabalho de MIGLIAVACCA *et al.* (2005) a presença de cloreto na precipitação está relacionada à queima de carvão por uma usina termoeletrica. Como a indústria de cimento também usa carvão, para gerar energia para os fornos, a concentração desses elementos pode estar vinculada a este fato. Segundo SANTI (2003) a origem do cloreto na fabricação de cimento pode vir das matérias-primas ou dos combustíveis utilizados e ressalta que ele pode reagir com compostos orgânicos da massa de materiais ou da combustão incompleta formando compostos orgânicos clorados ou *dioxinas* e *furanos* — tidos como “*as substâncias químicas mais tóxicas que a humanidade conhece*” —, essas substâncias são liberadas pela chaminé juntamente com os gases de exaustão. Outro fator importante é que o cloro é um elemento altamente volátil e isso pode facilitar a sua dispersão, uma vez que o mesmo não é incorporado ao clínquer com tanta facilidade como no caso de elementos não voláteis ou pouco voláteis como o zinco.

De acordo com MARINGOLO (2001), a matéria-prima responde por aproximadamente 80% da entrada de zinco na fabricação do cimento, porém o uso de resíduos no co-processamento faz esse valor ser multiplicado por quatro. Isso decorre principalmente da queima de pneus, cujos teores atingem de 1,2 a 2,6% desse elemento. A queima de pneus como parte da matéria-prima e/ou combustível nos fornos de cimento também é uma atividade desenvolvida na área estudada.

O terceiro grupo é formado por nitrato e ferro, que respondem por 12,6% da variabilidade total. Fe pode ter origem tanto natural, do solo, quanto de fontes antropogênicas (XHOFFER *et al.*, 1991). Segundo MARINGOLO (2001), Fe faz parte dos elementos denominados *maiores*, juntamente com Ca, Si e Al; esses elementos são introduzidos no sistema de produção do cimento ou como matéria-prima ou na forma de combustíveis.

O nitrato está diretamente relacionado às atividades humanas, originada do ambiente urbano e, também, industrial. A geração de NO_x na fabricação do cimento é intrínseca ao processo e está relacionada aos compostos orgânicos de nitrogênio presentes em concentrações variáveis nos diferentes combustíveis utilizados. Duas origens para os óxidos de nitrogênio são citadas: a) NO_x do combustível – gerado no processo de combustão pela oxidação do nitrogênio contido no combustível e b) NO_x

térmico – gerado pela fixação térmica do nitrogênio do ar de combustão, nesse caso as temperaturas excedem 1200⁰C (MARINGOLO, 2001; SANTI, 2003). Em estudo desenvolvido por NANUS *et al.* (2003), a presença de nitrato na deposição é em função das emissões de NO_x por termoelétricas localizadas no noroeste do Colorado e sudeste de Wyoming. GLAVAS; MOSCHONAS (2002), GONÇALVES *et al.* (2002) e ARSENE *et al.* (2007) reforçam que o nitrato tem como principal fonte os poluentes industriais e urbanos expelidos na atmosfera. No presente trabalho, as concentrações de Fe e NO₃-N foram bastante baixas, essa situação dificulta a interpretação ao longo do tempo e as possíveis relações entre esses dois componentes.

3.4 – CONCLUSÕES

A partir da determinação dos cátions e ânions presentes nas amostras de precipitação total adquiridas no período de um ano — de janeiro de 2007 a janeiro de 2008 — foi possível concluir que ocorre um predomínio de Cl⁻ e Ca nas amostras, representando mais de 85% da concentração total. Os valores de pH indicam uma precipitação básica, com média de 7,1, indicando a presença de partículas alcalinas na atmosfera local liberadas pela atividade da fábrica. Em termos de distribuição temporal, observa-se que o período do inverno foi o que apresentou as maiores concentrações médias para cinco (Ca, K, Mg, Na e Si) dos dez elementos determinados, bem como para pH e para condutividade. Entre os dez pontos selecionados para as coletas, o ponto seis, localizado mais centralmente na área de estudo, foi o que apresentou as maiores médias para quatro elementos (Ca, Mg, K e Si) entre os dez determinados, indicando que ocorre uma diferenciação na distribuição espacial dos íons na área avaliada. Mediante a análise de componentes principais foi possível a formação de três grupos relacionados à origem dos elementos. O primeiro grupo, composto pelos elementos Si, Ca, Mg, Na e K, estão, provavelmente, vinculados às atividades mineradoras e à poeira liberada pela fabricação do cimento. O segundo fator, formado por Zn e Cl⁻, tem como fontes a matéria-prima utilizada e a queima de combustíveis fósseis. Já o terceiro grupo, resultante da combinação de NO₃-N e Fe, pode ter origem também da matéria-prima

e da queima de combustíveis fósseis, no entanto, as baixas concentrações desses elementos dificultaram a interpretação.

3.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIKAWA, M.; HIRAKIA, T.; TAMAKIA, M.; SHOGA, M. Difference between filtering-type bulk and wet-only data sets based on site classification. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 2597-2603, 2003.

ALASTUEY, A.; QUEROL, X.; CHAVES, A.; RUIZ, C.; CARRATALA, A.; LOPEZ-SOLER, A. Bulk deposition in a rural area located around a large coal-fired power station, northeast Spain. **Environmental Pollution**, v. 106, p. 359-367, 1999.

ARSENE, C.; OLARIU, R. I.; MIHALOPOULOS, N. Chemical composition of rainwater in the northeastern Romania, Iasi region (2003–2006). **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 9452-9467, 2007.

BRIMBLECOMBE, P. **Air Composition & Chemistry** 2 ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.

CAMPOS, V. P.; COSTA, A. C.; TAVARES, T. M. Comparação de dois tipos de amostragem de chuva: deposição total e deposição apenas úmida em área costeira tropical. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 418-423, 1998.

CONKO, K.; RICE, K.; KENNEDY, M. Atmospheric wet deposition of trace elements to a suburban environment, Reston, Virginia, USA. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 4025-4033, 2004.

de MELLO, W. Z. Precipitation chemistry in the coast of the metropolitan region of Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Pollution**, v. 114, p. 235-242, 2001.

ERISMAN, J. W.; VERMEULEN, A.; HENSEN, A.; FLECHARD, C.; DÄMMGEN, U.; FOWLER, D.; SUTTON, M.; GRÜNHAGE, L.; TUOVINEN, J. Monitoring and modelling of biosphere/atmosphere exchange of gases and aerosols in Europe. **Environmental Pollution**, v. 133, p. 403-413, 2005.

GLAVAS, S.; MOSCHONAS, N. Origin of observed acidic–alkaline rains in a wet-only precipitation study in a Mediterranean coastal site, Patras, Greece. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 3089–3099, 2002.

GOLLEY, F. B; MCGINNIS, J. T.; CLEMENTS, R. G. CHILD, G. I. DUEVER, M. J. **Ciclagem de minerais em um ecossistema de floresta tropical úmida**. São Paulo: EDUSP, 1978.

BIBLIOGRAPHY \ 1046 GONÇALVES, F.; RAMOS, A.; FREITAS, S.; SILVA DIAS, M.; MASSAM, O. In-cloud and below-cloud numerical simulation of scavenging processes at Serra do Mar region, SE Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 5245–5255, 2002.

HICKS, B. B. Dry deposition to forests — On the use of data from clearings. **Agricultural and Forest Meteorology**, v. 135, n. 3-4, p. 214-221, 2006.

JAMBERS, W.; DEKOV, V.; VAN GRIEKEN, R. Single particle and inorganic characterization of rainwater collected above the North Sea. **The Science of the Total Environment**, v. 256, p. 133-150, 2000.

KRUPA, S. V. **Air Pollution, People, and Plants: an Introduction**. Saint Paul: The American Phytopathological Society Press, 1997.

LARA, L.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; KRUSCHE, A.; AYERS, G. P.; FERRAZ, E. S. B.; BALLESTER, M. V.; Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba river basin, southeast. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 4937-4945, 2001.

MANDRE, M.; OTS, K. Growth and biomass partitioning of 6-year-old spruces under alkaline dust impact. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 114, p. 13-25, 1999.

MANDRE, M.; TUULMETS, L. Pigment changes in norway spruce induced by dust pollution. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 94, p. 247-258, 1997.

MARINGOLO, V. **Clinker co-processado: produto de tecnologia integrada para sustentabilidade e competitividade da indústria de cimento**. Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

MELLO, W.; MOTTA, J. Acidez na chuva. **Ciência Hoje**, v. 6, n. 34, p. 40-43, 1987.

MIGLIAVACCA, D.; TEIXEIRA, E.; MACHADO, A. Composição química da precipitação atmosférica no sul do Brasil - Estudo preliminar. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 371-379, 2005.

NANUS, L.; CAMPBELL, D. H.; INGERS, G. P.; CLOW, D. W.; MAST, M. A. Atmospheric deposition maps for the Rocky Mountains. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 4881-4892, 2003.

NORMAN, R.; STUCKI, J. The determination of nitrate and nitrite in soil extracts by ultraviolet spectrophotometry. **Soil Science Society of America Journal**, v. 45, p. 347-353, 1981.

ODUM, E. P. **Ecologia**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 2007.

PLAISANCE, H.; CODDEVILLE, P.; GUILLERMO, R.; ROUSSELB, I. Spatial variability and source identification of rural precipitation chemistry in France. **The Science of the Total Environment**, v. 180, p. 257-270, 1996.

QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; PUICERCÚS, J. A.; MANTILLA, E.; LOPEZ-SOLER, A.; PLANA, F.; MIRÓ, J. V. Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: Levels and sources origin. **Atmospheric Environment**, v. 32, n. 11, p. 1963-1978, 1998.

SALAMUNI, R.; BIGARELLA, J. J. Contribuição a geologia do Grupo Açungui. **Boletim da UFPR - Geologia**, v. 23, p. 1-31, 1967.

SANTI, A. **Co-incineração e co-processamento de resíduos industriais perigosos em fornos de clínquer**: investigação no maior pólo produtor de cimento do país, região metropolitana de Belo Horizonte, MG, sobre os riscos ambientais, e propostas para a segurança química. Tese (Doutorado em Planejamento de Sistemas Energéticos) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Campinas, Campinas, 2003.

SANUSI, A.; WORTHAM, H.; MILLET, M.; ; MIRABEL, P. Chemical composition of rainwater in eastern france. **Atmospheric Environment**, v. 30, n. 1, p. 59-71, 1996.

SEINFELD, J.; PANDIS, S. **Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change**. New York: John Wiley & Sons, 1998.

BIBLIOGRAPHY \I 1046 STAELENS, J.; SCHRIJVER, A. D.; VAN AVERMAET, P.; GEOUW, G.; VERHOEST, N. A comparison of bulk and wet-only deposition at two adjacent sites in Melle (Belgium). **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 7-15, 2005.

ADDIN ENBbu STRAHLER, A. **World Latitude Zones**. New York: John Wiley & Sons , 1978.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: Departamento de Solos/UFRGS, 1995.

TOPÇU, S.; INCECIK, S.; ATIMTAY, A. Chemical composition of rainwater at EMEP station in Ankara, Turkey. **Atmospheric Research**, v. 65, p. 77-92, 2002.

VIANA, M.; QUEROLA, X.; ALASTUEYA, A.; CUEVAS, E.; RODRÍGUEZ, S. Influence of African dust on the levels of atmospheric particulates in the Canary Islands air quality network. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 5861-5875, 2002.

WALLACE, J.; HOBBS, P. **Atmospheric Science - An Introductory Survey**. 2 ed. Burlington: Academic Press, 2006.

XHOFFER, C.; BERNARD, P.; VAN GRIEKEN, R. Chemical Characterization and Source Apportionment of Individual Aerosol Particles over the North Sea and the English Channel Using Multivariate Techniques. **Environmental Science Technology**, v. 25, p. 1470-1478, 1991.

4. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PRECIPITAÇÃO TOTAL EM UMA ÁREA SOB A INFLUÊNCIA DE EMISSÕES DE UMA FÁBRICA DE CIMENTO: TEORES DE ELEMENTOS-TRAÇO

RESUMO

Amostras da precipitação total, coletadas em uma área pertencente a uma fábrica de cimento localizada na região metropolitana de Curitiba, Estado do Paraná, foram avaliadas em relação às concentrações de elementos-traço — Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Sr e Zn — e valor de pH durante o ano de 2007. As amostras foram adquiridas em três campanhas em diferentes estações do ano. A primeira foi realizada no outono (27/03 - 27/04), a segunda durante o inverno (17/07 – 17/08), e a terceira na primavera (20/11 – 20/12), todas com duração de um mês. O valor médio de pH encontrado foi de 7,1, caracteristicamente alcalino. 80% da concentração total é representada por três elementos, Sr (36%), Zn (32%) e Ba (12%). Entre as campanhas, a terceira, realizada durante a primavera, foi a que apresentou as maiores concentrações de elementos-traço e também de volume precipitado. Mediante a Análise de Componentes Principais foi possível agrupar os dez elementos em três grupos distintos. O primeiro encontrado responde por 36,8% da variabilidade total e é composto por Sr, Ba, Cr e Sb. No segundo grupo encontram-se os elementos Cu, Zn, Mn e Co, eles respondem por 17,2% da variabilidade total. Respondendo por 11% da variabilidade total, o terceiro grupo é composto por Pb e Cd.

Palavras-chave: Análise química da precipitação. Precipitação total. Elementos-traço. Fábrica de cimento.

4.1 - INTRODUÇÃO

A água da chuva, no instante da sua formação e da sua precipitação, é muito pura, uma vez que se origina do processo de evaporação (LAMB, 1985 *apud* MATSUMOTO, 2001). Essa pureza é, no entanto, rapidamente alterada, pois a precipitação tem uma propriedade única de capturar particulados e gases orgânicos presentes na atmosfera. Essa capacidade a torna um útil indicador dos níveis de

poluição do ambiente, pois, mediante sua análise, é possível monitorar a entrada tanto de nutrientes quanto de compostos tóxicos em ecossistemas terrestres e aquáticos (ARSENE, 2007; SAKATA *et al.*, 2006; AL-MOMANI, 2003; FLUES *et al.*, 2002; BAEZ *et al.*, 1997).

Os estudos feitos a longo prazo permitem traçar tendências e comportamentos da composição química da precipitação e de seus efeitos em diferentes ecossistemas (FORNARO; GUTZ, 2006). Em áreas urbanizadas e industrializadas, acompanhar os aumentos e as diminuições de elementos químicos na precipitação permite inferir sobre a atual condição atmosférica do ambiente estudado, e os trabalhos comparativos com áreas rurais facilitam a identificação dos elementos provenientes de fontes antrópicas ou naturais (CONKO *et al.*, 2004).

A entrada de elementos nos ambientes terrestres e aquáticos pode ser via deposição atmosférica úmida ou seca (LAWLOR; TIPPING, 2003). A deposição úmida, processo pelo qual a água condensada na atmosfera atinge gravitacionalmente a superfície terrestre, pode se dar na forma de chuva, neblina, neve, granizo ou garoa (COELHO, 2005; TUBELIS; NASCIMENTO, 1984). A deposição seca caracteriza-se pela sedimentação gravitacional e pela sorção química ou física das partículas dispersas na atmosfera para a superfície terrestre (COELHO, 2005) e, em áreas com alta atividade antrópica, tende a ser a principal forma de remoção dos elementos da atmosfera para os ecossistemas. Essas duas formas de deposição — úmida e seca —, ocorrendo juntas, são denominadas de deposição total (CHANTARA; CHUNSUK, 2008; AKKOYNLU; TAYANÇ, 2003).

Dentre os materiais dispersos na atmosfera estão os metais pesados, também chamados de elementos-traço. São constituintes naturais do ambiente e, conforme as características geoquímicas da rocha, representam menos de 1% da composição da litosfera (OLIVEIRA, 2007; AL-KHASHMAN, 2004). Cobre e zinco, por exemplo, são oligoelementos cuja presença em pequenas quantidades na natureza é essencial para organismos vivos. Outros metais, em contraste, não têm nenhum papel biológico conhecido, como o caso do mercúrio e do cádmio. Em altas concentrações, metais-traço podem tornar-se tóxicos para os organismos vivos — e os humanos, por se localizarem no topo da cadeia trófica, são especialmente sensíveis a estes contaminantes devido à bioacumulação (PREGO, 2003). Os elementos-traço diferenciam-se dos compostos orgânicos tóxicos por serem absolutamente não-degradáveis, de modo a acumular-se nos componentes do

ambiente, onde manifestam sua toxicidade (PHIPS, 1981 em HE *et al.*, 2005; BAIRD, 2002). Geralmente, eles se encontram na forma de particulados da fração fina ($<1\mu\text{m}$), uma vez que derivam de processos de combustão a altas temperaturas, como da queima de combustíveis fósseis, da fundição de metais e dos processos de refinaria (OKUDA *et al.*, 2008; CONKO *et al.*, 2004; PAODE *et al.*, 1998).

A principal via de entrada dos elementos-traço no ambiente é a partir do ar, na forma de gases ou aderidos ao material particulado, provenientes não apenas de fontes antrópicas, mas também de fontes naturais, como erosão do solo, atividade vulcânica, queima de florestas e água do mar (OKUDA *et al.*, 2008; PACYNA, 1984 *apud* AZIMI *et al.*, 2003 BAIRD, 2002). Nas áreas urbanas, os elementos-traço provêm principalmente das construções e do tráfego; em escala regional, são os processos de combustão em alta temperatura que fornecem a maior parte dos elementos e, nas áreas rurais, são os processos de ressuspensão do solo (CONKO *et al.*, 2004). Para alguns metais, as entradas naturais ou antropogênicas são da mesma ordem (por exemplo Hg e Cd), enquanto, para outros (por exemplo Pb), as entradas devido a atividades humanas as superam (CLARK, 2001 em PREGO, 2003).

A remoção de elementos-traço e partículas da atmosfera é o resultado de muitos processos individuais nos quais a precipitação tem um importante papel na transferência para a superfície (GONÇALVES *et al.*, 2000). Segundo GIANNOPOULOS *et al.* (2007) a emissão de elementos-traço na produção do cimento é inevitável, pois eles são componentes tanto da matéria-prima utilizada quanto do combustível convencional. Em função dessa afirmação e utilizando a capacidade de captura desses elementos pela precipitação, foi avaliado a presença de elementos-traço na precipitação total coletada em uma área com atividade industrial cimenteira. Não há dados semelhantes para a região; dessa forma, objetivou-se diagnosticar quais elementos e em que condições de concentração os mesmos ocorrem na área de estudo.

4.2 - MATERIAIS E MÉTODOS

Área de Estudo

A Cimento Rio Branco S.A., de propriedade do Grupo Votorantim, está instalada no município paranaense de Rio Branco do Sul, distante aproximadamente 29 Km da capital, Curitiba (Figura 1). A população total do município é de 32.815 habitantes¹¹. A produção de minerais não metálicos, a extração mineral e a produção química são as indústrias dominantes no município¹².

Com altitude média de 892 m, o município está localizado na folha topográfica de Rio Branco do Sul. O relevo da área é controlado por rochas do Grupo Açungui, nos quais ocorrem, essencialmente, mármore com intercalações de filitos e quartzitos (SALAMUNI; BIGARELLA, 1967). Tais rochas definem uma geomorfologia acidentada, com cumes agudos e vales estreitos e profundos. Também ocorrem dolinas e cavernas, devido aos processos de dissolução das rochas calcárias (relevo cárstico). Diques de rochas básicas formam cristas contínuas e retilíneas de direção noroeste — resultado da sua maior resistência ao intemperismo em relação às rochas adjacentes.

Climaticamente, a área de estudo situa-se na zona subtropical sul, compreendida entre os paralelos 25º e 35º, segundo STRAHLER (1978). O clima para essa região, segundo a classificação de Köppen, é do tipo Cfb, característico de uma região de clima temperado quente (mesotérmico), com chuvas durante todo o ano, verões brandos e invernos mais rigorosos. A média de temperaturas dos meses mais quentes é inferior a 22°C e a dos meses mais frios é inferior a 18 °C, com umidade relativa do ar entre 80% e 85%. As chuvas diminuem nos meses de inverno (maio e agosto) e são mais intensas nos meses de verão (novembro e fevereiro). Em linhas gerais, o volume das chuvas diminui do Sul para o Norte, com médias pluviométricas situadas entre 1.200mm e 1.300mm anuais (ITCF, 1987 e

¹¹ www.ipardes.gov.br/perfil_municipal/MontaPerfil.php?Municipio=83540&btOk=ok, captura em 30/03/09

¹² www.parana.gov.com, captura em 28/03/2001

Corrêa *et al.*, 1994¹³). A direção predominante dos ventos na região é de sudeste para noroeste.

Metodologia para coleta da precipitação

A seleção dos pontos de amostragem foi baseada numa série de fatores considerados relevantes. Primeiramente, procurou-se pontos tomando-se em conta a direção preferencial dos ventos, que é de sudeste para noroeste, e seguindo duas linhas imaginárias que atravessavam a área a ser monitorada com diferentes distâncias das chaminés e da mina (Tabela 1). Assim, dez pontos de coleta de precipitação foram distribuídos entre as duas fontes de emissões (Figura 2). Como a área é bastante acidentada geomorfologicamente, considerou-se importante também a facilidade de acesso, sem descuidar, no entanto, que os pontos amostrais se mantivessem protegidos do alto tráfego de caminhões ou de outras possíveis fontes de contaminação.

170 amostras da precipitação total foram obtidas a partir de coletas feitas a cada dois dias em três campanhas com duração de quatro semanas cada. A primeira foi realizada de março a abril (50 amostras), a segunda de julho a agosto (50 amostras) e a terceira de novembro a dezembro (70 amostras), todas no ano de 2007.

O sistema coletor era composto de funil com área de 0,03 m², acoplado a um balde plástico com capacidade para 20 litros. Dez baldes, um em cada ponto selecionado, foram instalados em áreas abertas e sem interferência da vegetação e apoiados em suportes metálicos de maneira que o funil ficasse a uma altura de 1,50 m acima do solo. Para minimizar a influência da luz solar, os baldes foram pintados externamente com tinta aluminizada. Antes de serem instalados no campo eles foram lavados com ácido clorídrico (HCl 3%) e enxaguados com água desionizada repetidas vezes. Em dias sem precipitação o material era lavado com água desionizada, garantindo, pois, que a deposição presente não passasse de dois dias. Em campo era anotada a altura da coluna d'água com auxílio de uma régua métrica e coletadas duas amostras por local a serem acondicionadas em recipientes de

¹³ Em:

www.mineropar.pr.gov.br/arquivos/File/publicacoes/relatorios_concluidos/12_1_relatorios_concluidos.pdf, captura em 20/10/08.

polietileno. Após a coleta do material, os baldes eram limpos com água desionizada aplicada com um pulverizador e, sempre que ocorria uma grande deposição de partículas, a remoção destas era feita com o auxílio de uma escova. Ao chegarem ao laboratório, uma parte das amostras era usada para a leitura do pH e, posteriormente, acidificada com ácido nítrico. A outra parte era passada em filtro de nitrato de celulose com porosidade de 0,45 μ para, então, ser acidificada também com ácido nítrico. As acidificações eram feitas até as amostras atingirem valor de pH abaixo de 2, prevenindo, portanto, a adesão dos metais nas paredes dos frascos (AL-MOMANI, 2003). As amostras permaneceram sob refrigeração (4°C) até o momento da análise.

Protocolo de limpeza dos frascos

Para evitar possíveis contaminações, os frascos utilizados para armazenamento das amostras eram previamente colocados em solução de água e detergente a 10%, ficando imersos por pelo menos uma semana. Posteriormente, lavados até remoção total do detergente, os frascos eram colocados em solução ácida a 10% de ácido nítrico, nas quais permaneciam por pelo menos uma semana; após esse prazo, eram retirados e enxaguados com água desionizada repetidas vezes. A secagem foi feita ao natural, com o material coberto com papel toalha (conforme rotina do Laboratório de Química Ambiental e de Materiais do departamento de Química da UFPR).

Medidas de Volume

Para calcular o volume de chuva, os baldes foram previamente calibrados e uma equação de terceiro grau gerada e dada a seguir.

$$P = -0,11 + 0,45.h + 0,01.h^2 - 0,0001.h^3$$

em que

P = precipitação do período (litros)

h= altura da coluna d'água (cm)

Para se obter o volume total em mm, usou-se a seguinte fórmula:

$$V = P / 0,03$$

em que

0,03 é a área do funil em m²

P= precipitação do período em litros

Análises químicas

Medidas de pH

O pH de cada amostra de precipitação total foi mensurado com um potenciômetro WTW 330i (precisão $\leq 0,005 \text{ pH} \pm 1 \text{ dígito}$). Para calibração, soluções padrão com pH 4,0 e 7,0 foram usadas. As mensurações eram feitas sem agitação, aguardando-se até o valor de leitura ficar estável.

Elementos-traço

Foram determinados os seguintes elementos-traço: Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Sr e Zn. As leituras foram feitas em Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma de Argônio acoplado indutivamente (ICP-OES) Thermo Scientific iCAP 6000 no Laboratório do Grupo de Química Ambiental do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. Para descartar a possibilidade de contaminação pelo ácido nítrico utilizado para a acidificação das amostras, um controle foi preparado e lido juntamente com as amostras. Limites de quantificação e detecção são dados na Tabela 2.

Análises Estatísticas

As análises foram realizadas nos softwares estatísticos SPSS (*Statistical Package for the Social Sciences*) versão 16 e Statistica versão 7. Os dados obtidos não apresentaram distribuição normal (verificado pelo teste de *Kolmogorov-Smirnov*). Devido a esse fato, preferiu-se o uso de técnicas não paramétricas para avaliação das relações e testes de hipóteses. Para verificar a igualdade das medianas da população entre grupos, aplicou-se o teste de *Kruskal-Wallis* e, posteriormente, o teste de *Comparações Múltiplas* nos casos em que foram rejeitadas as hipóteses de igualdade entre os grupos. A análise de correlação foi feita mediante o teste de *Correlação de Spearman*. Para todas as análises considerou-se o nível de significância de 5%, bilateral.

Para complementar e facilitar o entendimento dos resultados, técnicas da estatística multivariada também foram utilizadas. O primeiro teste aplicado foi o de *Análise Fatorial*. Essa análise tem por princípio reduzir o número original de

variáveis, mediante a extração de fatores independentes, que possam explicar as variáveis originais.

Para dados provenientes de contagens recomenda-se usar a transformação logaritmo natural para se obter uma aproximação à normalidade. Como havia muitos valores zero, optou-se pela transformação $\log(x+1)$, o que implica que o valor transformado seja matematicamente definido e positivo para todos os dados. Foram adotados os dados provenientes dos resíduos da regressão linear entre o $\log(\text{volume})$ e $\log(\text{elemento})$, isso por ter mostrado o efeito significativo do volume na concentração dos elementos.

Mesmo depois dessas transformações os dados não apresentaram normalidade. Tal requisito não é indispensável à aplicação da técnica em questão, que pode ser usada com dados de qualquer distribuição, mas é sempre desejável por questões teóricas e generalizações, mas como o tamanho da amostra é relativamente grande pode-se apoiar em resultados assintóticos.

O método utilizado foi de *Componentes Principais*, onde o primeiro fator tem o maior percentual de explicação da variância total, o segundo tem o segundo maior e assim por diante.

O método de rotação de fatores aplicado foi o *VARIMAX*, o mais utilizado na literatura. A rotação de fatores é realizada a fim de se obter uma interpretação mais fácil da estrutura dos fatores; ou seja, a quais elementos cada fator está associado. Após a rotação dos fatores os percentuais de variância explicada para cada componente são geralmente alterados, tornando-se mais homogêneos. Se isso acontecer significa que a rotação é importante para melhor interpretação dos fatores.

Para verificar se os dados são ou não adequados para a detecção de estruturas os seguintes testes foram aplicados: *Kaiser-Meyer-Olkin (KMO)* e *Bartlett*. O primeiro teste é um indicador que compara a magnitude do coeficiente de correlação observado com a magnitude do coeficiente de correlação parcial. Na prática, valores acima ou próximos de 1 indicam que a *Análise Fatorial* pode ser útil para os dados. Já o teste de esfericidade de *Bartlett* verifica se a matriz de correlação é identidade (sem correlação entre as variáveis), o que é indesejável para a aplicação da *Análise Fatorial*, na qual as variáveis devem estar correlacionadas. Valores abaixo de 0,05 indicam que a análise pode ser útil aos dados.

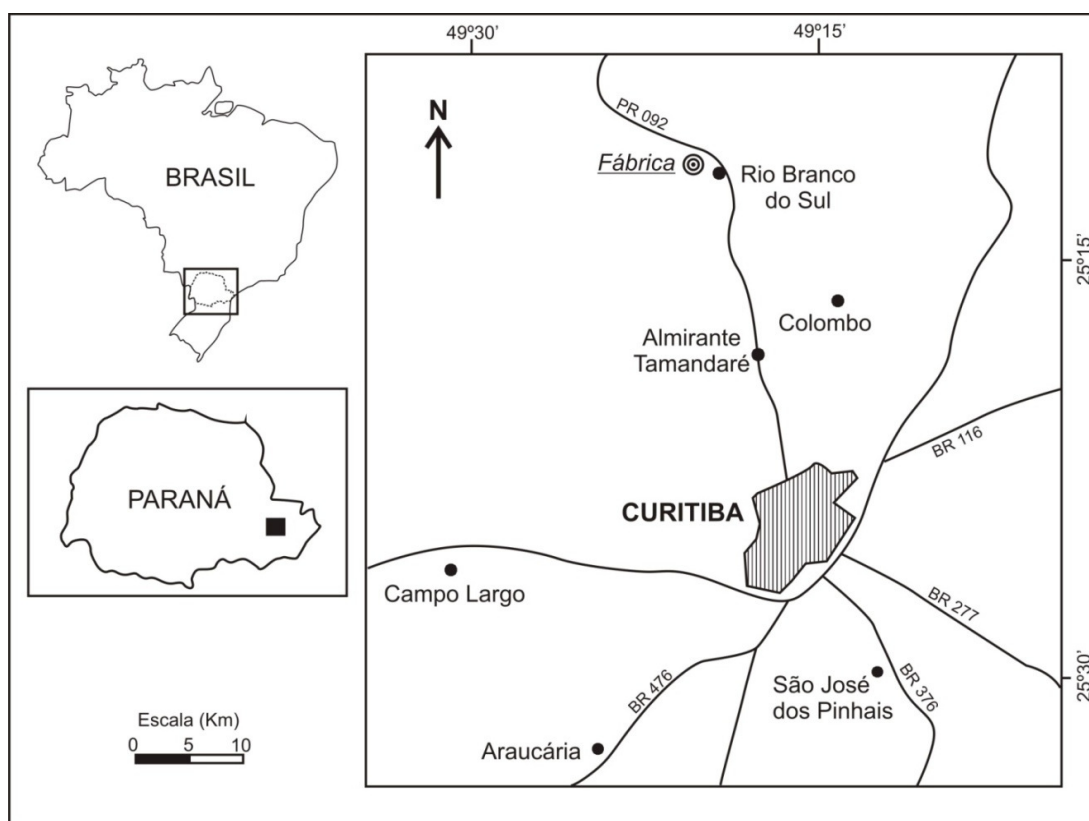


FIGURA 1 – MAPA DE LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

TABELA 1- LOCALIZAÇÃO E DISTÂNCIA DOS PONTOS DE COLETA DAS FONTES DE EMISSÃO

Ponto	Localização (LON/LAT)	Mina (m)	Chaminés* (m)
1	49°10'14"/25°11'55"	3.550	920
2	49°19'11"/25°11'42"	3.280	730
3	49°19'44"/25°11'46"	2.900	560
4	49°19'42"/25°11'43"	2.850	520
5	49°19'36"/25°11'20"	2.370	250
6	49°19'45"/25°11'28"	2.520	200
7	49°20'0"/25°11'30"	2.290	790
8	49°19'54"/25°11'3"	1.570	1.060
9	49°20'1"/25°11'3"	1.500	1.180
10	49°20'7"/25°11'0"	1.350	1.360

* Distância calculada a partir da Praça Ambiental - ver figura 2.



FIGURA 2 – LOCALIZAÇÃO DA MINA E DA FÁBRICA (FONTE: GOOGLE EARTH, 2009) E FOTO AÉREA DA ÁREA E LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA DA RECIPITAÇÃO TOTAL (NÚMEROS DE 1 A 10) E DA PRAÇA AMBIENTAL (PA). ESCALA: 1:10000; FONTE: AEROIMAGEM, 2003

TABELA 2 – ELEMENTOS ANALISADOS VIA ICP-OMS, SEUS RESPECTIVOS COMPRIMENTOS DE ONDA, LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO E LIMITES DE DETECÇÃO

Elementos	Comprimento de onda	Limite de quantificação (mg/l)	Limite de detecção (mg/l)
Ba	493,409	0,001	0,0004
Cd	226,502	0,001	0,0001
Co	228,616	0,001	0,0003
Cr	283,563	0,001	0,0020
Cu	324,754	0,001	0,0012
Mn	257,610	0,001	0,0002
Ni	231,604	0,002	0,0020
Pb	220,353	0,002	0,0014
Sb	217,581	0,005	0,0028
Sr	407,770	0,001	0,0015
Zn	213,856	0,005	0,0011

4.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas três campanhas realizadas durante o ano de 2007, foram obtidas 170 amostras de água da precipitação total. O volume médio de precipitação registrado no período avaliado foi de 41,0 mm (Tabela 3), não havendo diferença estatisticamente significativa entre os dez pontos amostrais.

Acompanhando a variação do volume precipitado nas diferentes datas do período amostrado, representado no gráfico 1, é possível observar que ocorrem dois picos de maior volume, que são precedidos de depressões devido aos baixos volumes registrados. O primeiro pico pode ser visto no final do mês de março e o segundo, que apresenta um volume bastante pronunciado aos demais meses, no início do mês de dezembro.

O gráfico 1 também representa o comportamento do pH ao longo do período avaliado. Os valores variaram entre 6,8 e 7,4, sendo a maior média registrada no ponto 6, e a menor nos pontos 1 e 2 (Tabela 3). Estes resultados mostram a predominância de uma precipitação básica, com média geral de 7,1. Resultados semelhantes foram observados por ŠPIČKOVÁ *et al.* (2008) em um estudo da análise química da precipitação nas proximidades de uma mina de calcário na República Tcheca. Esses autores comentam que o pH da precipitação dos locais

estudados é influenciado principalmente pela neutralização por partículas de poeira naturalmente alcalinas, compostas mais por carbonato e calcita do que por íons H^+ . O pH natural da precipitação tende a ser ácido, por volta de 5,6 devido à solução do ácido carbônico (WALLACE; HOBBS, 2006). Em áreas urbanas e industriais essa acidez tende a ser acentuada quando as partículas e os gases emitidos são ricos em SO_2 e NO_x , gerando chuvas ácidas (FLUES *et al.*, 2002). Apesar da atividade industrial do local em estudo, onde ocorre queima de combustíveis fósseis e grande tráfego de caminhões — fontes de SO_2 e NO_x , a grande quantidade de poeira alcalina liberada tanto pelo processo de mineração do calcário quanto no fabrico do cimento, conferem uma precipitação básica. Essa situação é relatada no trabalho de HAAPALA *et al.* (1996) em uma área denominada “triângulo poluente” na parte leste do Golfo da Finlândia, onde há grandes emissões de SO_2 e de poeira alcalina, e a ocorrência concomitante ocasiona uma neutralização dos poluentes ácidos e básicos. AL-MOMANI (2003) também encontrou médias elevadas de pH na precipitação e justifica os valores em função da neutralização por $CaCO_3$.

O efeito do volume precipitado sobre os valores de pH nas soluções evidenciou uma correlação negativa entre estes dois parâmetros. Porém, apesar de ser estatisticamente significativa, não se apresentou muito estreita ($r = -0,2$; $p < 0,05$). O valor de correlação encontrado neste trabalho é semelhante ao citado por PELICHO *et al.* (2006) em trabalho desenvolvido na cidade de Londrina com coletores de precipitação úmida apenas.

Correlações negativas foram encontradas entre o volume de precipitação e a concentração de todos os elementos-traço analisados; com Cu ($r = -0,65$; $p < 0,05$), essa correlação foi um pouco mais estreita e significativa (Tabela 4). De acordo com BUSINGER *et al.* (1971), a concentração dos metais segue comumente uma diminuição exponencial com o aumento do volume de precipitação. Em análises feitas por VERMETTE *et al.* (1995) com amostras semanais da concentração de metais em relação ao volume de precipitação, esse modelo esperado foi confirmado. Comportamento semelhante também foi citado por KOPÁČEK *et al.* (1997). Este efeito de diluição da precipitação sobre a concentração dos elementos-traço ocorre devido à natureza dos mesmos, ou seja, partículas dispersas na atmosfera.

TABELA 3- CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE METAIS-TRAÇO ($\mu\text{g/l}$), VOLUME PRECIPITADO (mm) E pH NOS DEZ PONTOS DE COLETA AVALIADOS NO ANO DE 2007

Pontos	Metais										Volume*	pH
	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Pb	Sb	Sr	Zn		
1	7,21	0,02	1,25	2,35	7,49	4,50	0,23	1,23	25,77	27,62	36,0	6,8
2	12,40	0,01	0,17	2,55	7,51	3,45	0,05	1,22	29,61	47,93	38,1	6,8
3	9,17	0,01	0,17	2,45	4,94	4,27	0,12	1,50	29,62	30,06	38,0	6,9
4	8,81	0,01	0,19	2,52	4,62	4,18	0,30	1,30	30,25	26,16	40,1	7,0
5	7,48	0,01	0,16	2,65	6,59	3,63	0,25	1,65	26,70	12,71	40,0	7,1
6	13,83	0,00	0,02	5,91	4,83	2,75	0,64	1,90	49,62	16,66	39,5	7,4
7	12,82	0,02	0,03	3,08	5,76	5,23	0,56	1,69	32,88	28,20	39,0	7,3
8	7,21	0,01	0,36	1,55	4,49	5,46	0,27	0,83	12,37	15,52	47,5	7,3
9	5,86	0,00	0,19	1,70	4,82	6,11	0,09	1,08	12,31	14,16	47,0	7,3
10	3,52	0,00	0,24	1,58	2,93	2,72	0,04	1,35	8,97	10,44	43,2	7,2
Média	8,86	0,01	0,28	2,64	5,41	4,24	0,25	1,38	25,91	23,02	41,0	7,1

Considerando-se as correlações entre os parâmetros químicos analisados, observa-se que os valores de pH apresentam correlações positivas com Cr, Sb, Sr e Ba ($r = 0,34$; $0,35$; $0,28$ e $0,22$ $p < 0,05$, respectivamente) (Tabela 4). Apesar de pouco estreitas — mas significativas —, estas correlações indicam a origem destes elementos. Ou seja, são oriundos da mesma fonte que altera o pH das precipitações — a chaminé da fábrica. Isto pode ser confirmado pelas concentrações mais altas destes elementos no ponto de amostragem 6, onde também os valores de pH são ligeiramente mais elevados.

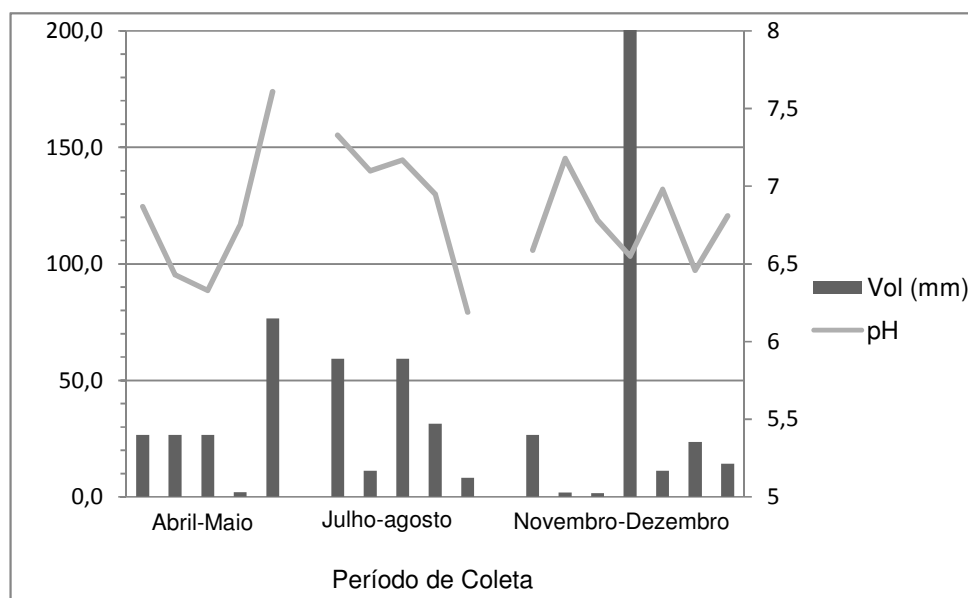


GRÁFICO 1 – VALORES MÉDIOS DO pH E DO VOLUME DA PRECIPITAÇÃO NAS TRÊS CAMPANHAS REALIZADAS NO ANO DE 2007

TABELA 4- COEFICIENTE DA CORRELAÇÃO DE SPEARMAN DOS METAIS-TRAÇO NA PRECIPITAÇÃO TOTAL DOS DEZ PONTOS AVALIADOS NO ANO DE 2007

	Vol	pH	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Pb	Sb	Sr	Zn
Vol	1	-0,17*	-0,56*	-0,25**	-0,03	-0,41**	-0,65**	-0,45**	-0,01	-0,41**	-0,55**	-0,52**
pH		1	0,22**	-0,02	-0,07	0,34**	0,00	0,22**	0,02	0,35**	0,28**	0,02
Ba			1	0,24**	- 0,18*	0,62**	0,54**	0,33**	0,05	0,49**	0,93**	0,48**
Cd				1	0,02	0,21**	0,28**	0,26**	0,03	0,14	0,23**	0,29**
Co					1	- 0,23**	0,18*	0,14	- 0,03	- 0,11	- 0,22**	0,17*
Cr						1	0,35**	0,44**	0,06	0,51**	0,75**	0,30**
Cu							1	0,56**	0,19*	0,34**	0,53**	0,75**
Mn								1	0,03	0,27**	0,40**	0,55**
Pb									1	- 0,01	0,07	0,05
Sb										1	0,57**	0,37**
Sr											1	0,46**
Zn												1

Valores seguidos de asterisco (*) apresentam diferença estatisticamente significativa ao nível de 5% e seguidos de dois asteriscos (**) diferença ao nível de 1%.

Análise da concentração de dez elementos-traço da fração solúvel foi realizada em 169 amostras durante o ano de 2007. Os elementos-traço analisados foram Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Sr e Zn, e apenas Ni não foi detectado nas soluções amostradas. A concentração desses elementos na precipitação total é apresentada na Tabela 3.

Para testar as diferenças significativas das concentrações de metais na precipitação total, entre os dez pontos selecionados, aplicou-se o teste não paramétrico de *Kruskal-Wallis*. Os resultados encontrados revelam que há diferença significativa ($p < 0,05$) entre os pontos para os seguintes elementos: Ba, Co, Cr e Sr. Porém Cd, Cu, Mn, Pb, Sb e Zn não diferem entre si (Apêndice 2).

Mediante o teste de Comparações Múltiplas (Apêndice 2), pode-se verificar em quais pontos os elementos citados anteriormente diferiram. Observou-se que na concentração de Ba, o ponto 2 se mostrou diferente dos pontos 6, 8 e 10; o ponto 6 se apresentou diferente também dos pontos 9 e 10; e o ponto 7 do ponto 10. A concentração de Co se diferencia estatisticamente entre os pontos 6 e 8 e 7 e 8. Cr apresentou diferença significativa entre os pontos 6 e 8 e 6 e 10. Já Sr foi estatisticamente diferente no ponto 6 comparativamente aos pontos 8, 9 e 10. E o ponto 7, para o mesmo elemento, diferenciou-se dos pontos 9 e 10.

Com exceção do elemento Ba, onde o ponto 2 se mostrou diferente dos pontos 6, 8 e 10, para os outros elementos (Co, Cr e Sr) apenas os pontos mais próximos da mina (6, 7, 8, 9 e 10) apresentaram diferenças significativas. Também é possível observar que o ponto 6 foi o que mais diferiu dos outros pontos para os quatro elementos.

Observando as diferentes faixas de concentração nos dados brutos dos dez pontos, para alguns elementos-traço, como o Zn, a diferença entre o valor máximo e mínimo chega a 570 $\mu\text{g/l}$. Os demais valores, para os demais elementos-traço, são dados a seguir (concentração em $\mu\text{g/l}$): Ba 1 - 63; Cd 0 - 0,4; Co 0 - 19,9; Cr 0,7 - 26,3; Cu 0,2 - 55,5; Mn 0,5 - 53,8; Pb 0 - 4,7; Sb 0 - 5,8; Sr 1 - 278,2 e Zn 1,7 - 571,7. TAKEDA *et al.* (2000) comentam que as diferenças entre os valores máximos e mínimos das deposições mensais de Cd, Pb e Zn foram menores do que para Al, Mn e Ba, indicando que Cd, Pb e Zn foram depositados regularmente durante o ano pela deposição úmida. Segundo PRATT *et al.* (1983 *apud* BAEZ *et al.*, 1997) as variações nas concentrações possivelmente incluem diferenças nas condições meteorológicas entre os eventos e entre os locais amostrados. Como comentado na

descrição da área, o local estudado apresenta uma geomorfologia bastante acidentada, com cumes agudos e vales profundos, esse arranjo pode ter contribuído para algumas das variações encontradas, facilitando a deposição em alguns locais e dificultando em outros.

A partir dos dados totais, a seguinte ordem decrescente de concentração foi encontrada: Sr>Zn>Ba>Cu>Mn>Cr>Sb>Co>Pb>Cd. Em termos de abundância, o Sr foi o elemento-traço de maior ocorrência, totalizando 36%. Zn foi o segundo elemento mais abundante, com 32% e o terceiro elemento foi o Ba, com 12%. Esses três elementos perfazem 80% da concentração total entre os dez elementos analisados. A grande ocorrência de Sr está relacionada com as atividades de mineração, indicando a riqueza do elemento nas rochas locais, pois suas características biogeoquímicas são muito similares ao cálcio, sendo com frequência associado a esse elemento e enriquecido em rochas alcalinas, especialmente nos carbonatitos¹⁴. De acordo com ŠPIČKOVÁ *et al.* (2008), o fluxo de Sr — e de outros elementos como Mn, Fe e Al —, é afetado pela atividade da mina, e a boa correlação entre ele e os outros elementos revela a contribuição da poeira terrestre na composição química da precipitação.

De acordo com MARINGOLO (2001), a matéria-prima responde por aproximadamente 80% da entrada de zinco na fabricação do cimento, porém o uso de resíduos no co-processamento faz esse valor ser multiplicado por quatro. Isso decorre principalmente da queima de pneus, cujos teores atingem de 1,2 a 2,6% desse elemento. A queima de pneus como parte da matéria-prima e/ou combustível nos fornos de cimento também é uma atividade desenvolvida na área estudada.

Entre os elementos-traço, a principal correlação encontrada foi do Sr com o Ba ($r = 0,93$; $p < 0,05$), seguida do Sr com o Cr e do Cu com o Zn (ambos com $r = 0,75$; $p < 0,05$) e entre Ba e Cr ($r = 0,62$; $p < 0,05$) (Tabela 4).

As maiores médias de concentração ficaram distribuídas, sobretudo, entre três pontos da área estudada: 1, 2 e 6 (Figura 3). O ponto 6 apresentou as maiores concentrações médias para cinco dos dez elementos encontrados (Ba, Cr, Pb, Sb e Sr). Os pontos 1 e 2 apresentaram as maiores médias para Cd e Co e para Cu e Zn, respectivamente. Apenas Mn fugiu à regra, sendo encontrado em maior quantidade

¹⁴ Em: www.mineropar.pr.gov.br/arquivos/File/publicacoes/relatorios_concluidos/12_1_relatorios_concluidos.pdf, captura em 20 de outubro de 2008.

no ponto 9. A ocorrência das maiores concentrações no ponto 6 justifica-se pela quantidade de material particulado que se deposita nesse ponto, claramente maior que nos demais. Dessa forma, acredita-se que esses elementos sejam depositados principalmente via deposição seca oriundos da poeira da mineração e da fabricação do cimento.

Comparando as concentrações médias encontradas na precipitação total da área estudada com dados da literatura, foi possível observar que, entre os dez elementos determinados, quatro apresentaram concentrações mais elevadas: Cr, Sb, Sr e Ba. No entanto, Cd, Cu, Mn, Pb e Zn apresentaram concentrações mais baixas, e para Co não foi encontrado um valor para comparação (Tabela 5). Grande parte desses valores é referente a áreas rurais, justificando, na maioria dos casos, as baixas concentrações. Como pode ser observado na tabela 5, os dados mais expressivos são encontrados no trabalho desenvolvido por AZIMI *et al.* (2003), que compararam a deposição em uma área rural e em uma área urbana, sendo a deposição muito mais expressiva, como esperado, na área urbana.

O trabalho, desenvolvido durante o ano de 2007, foi executado em três campanhas. As datas de coleta foram escolhidas para representar diferentes estações do ano, a primeira realizada no outono (27/03 - 27/04), a segunda durante o inverno (17/07 - 17/08), e a terceira na primavera (20/11 - 20/12). As campanhas diferem entre si em termos de deposição, com maior concentração dos elementos-traço ocorrendo na terceira, ou seja, na Primavera (Tabela 6 e Gráfico 2). Dos dez elementos analisados, seis apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre as três campanhas — Ba, Cr, Cu, Sb, Sr e Zn —; os outros quatro — Cd, Co, Mn e Pb —, não.

A terceira campanha foi também a que apresentou a maior média de precipitação: 45,5 mm, diferindo estatisticamente ($p < 0,05$) das outras campanhas. Segundo BAEZ *et al.* (1997) a precipitação tem a capacidade de remover os poluentes acumulados na atmosfera durante a estação de seca e, com as primeiras chuvas da estação chuvosa, uma maior concentração de íons tende a ocorrer. Essa situação ficou bastante evidente observando-se os picos de concentração após um período prolongado de seca. No gráfico 1 é possível notar que no final do mês de novembro e início de dezembro o volume precipitado foi bastante baixo. Já no gráfico 3 fica explícita a relação do volume de precipitação com a concentração dos

elementos, pois vários deles, como Zn, Sr, Mn, Cu e Ba, apresentaram picos evidentes após esse período de baixo volume precipitado.

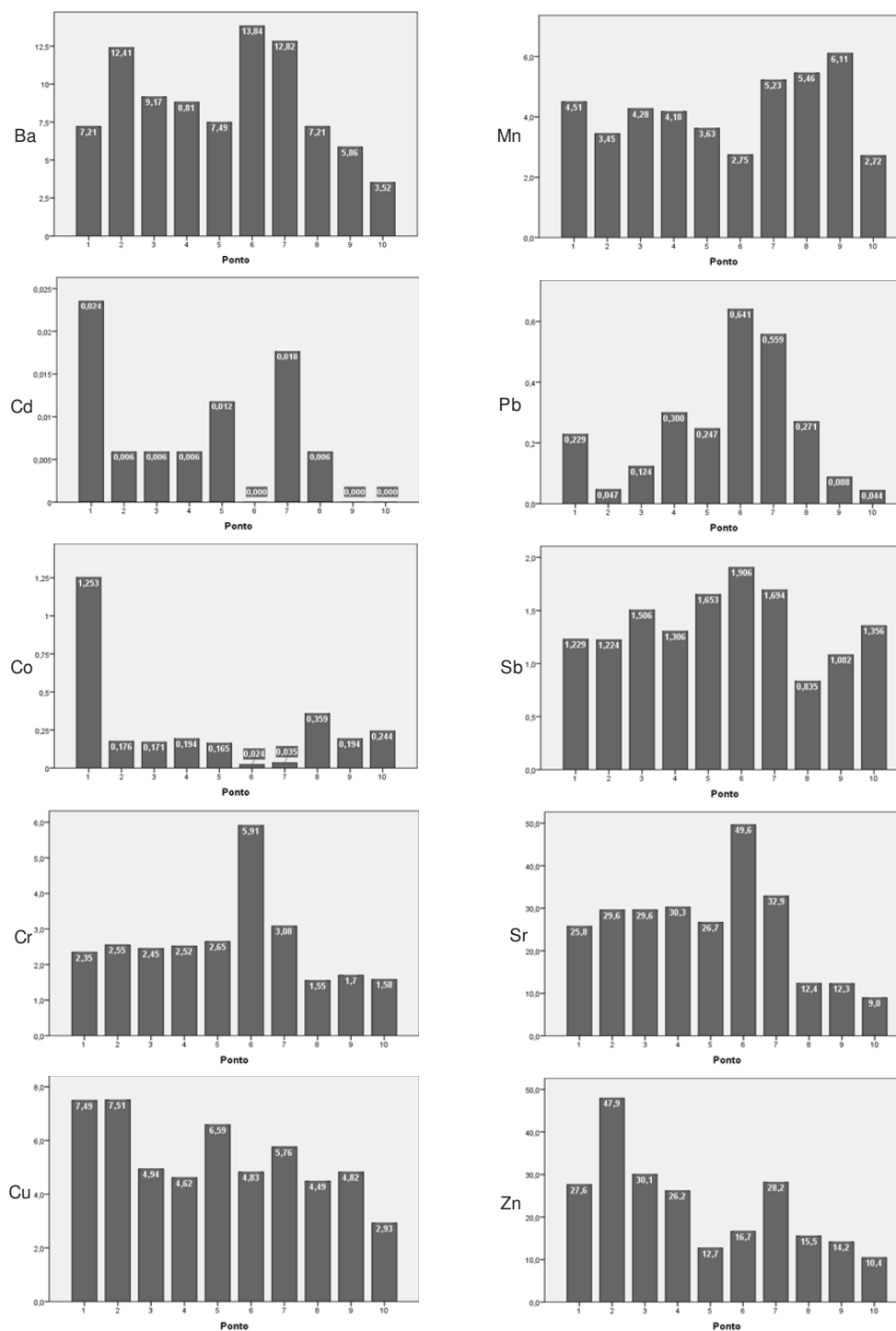


FIGURA 3- CONCENTRAÇÕES MÉDIAS (µg/l) DE Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Pb, Sb, Sr E Zn NOS DEZ PONTOS SELECIONADOS

TABELA 5 – VALORES MÉDIOS DA CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS-TRAÇO NA PRECIPITAÇÃO TOTAL E COMPARAÇÕES COM OUTROS ESTUDOS (concentrações em µg/l)

Elementos	Neste trabalho	Vermette <i>et al.</i> , 1995*			Takeda <i>et al.</i> , 2000*	Lowlor; Tipping, 2003**		Al-Momani <i>et al.</i> , 2003*	Azimi <i>et al.</i> , 2003**		Melaku <i>et al.</i> , 2008*
Ba	8,86	-	-	-	0,37	0,40	0,75	-	-	-	-
Cd	0,01	0,13	0,16	0,17	0,06	0,03	0,02	0,42	0,17	0,58	0,59
Co	0,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	2,64	-	-	-	-	-	-	0,77	0,45	1,0	0,80
Cu	5,41	0,87	0,60	0,57	0,62	0,40	0,50	3,08	3,2	14,0	-
Mn	4,24	5,17	2,11	1,25	1,64	0,64	0,91	2,11	-	-	-
Pb	0,25	1,09	0,87	0,56	1,24	0,76	0,80	2,57	2,9	90,1	0,89
Sb	1,38	-	-	-	-	-	-	0,16	-	-	-
Sr	25,91	-	-	-	0,13	1,6	1,3	-	-	-	-
Zn	23,02	3,57	2,12	1,67	4,77	2,4	2,2	6,52	10	32	-

*Deposição úmida

**Deposição total

TABELA 6 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA DOS ELEMENTOS-TRAÇO POR CAMPANHA REALIZADA (concentrações em µg/l e volume em mm)

Campanhas*	Metais										
	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Pb	Sb	Sr	Zn	Volume
1	8,82	0,01	0,15	1,49	4,02	2,22	0,32	0,91	13,25	13,58	37,7
2	5,76	0,00	0,11	2,87	1,79	2,68	0,23	1,13	18,12	7,92	37,2
3	11,14	0,01	0,50	3,30	9,05	6,83	0,22	1,90	40,73	40,80	45,5

*1 - Outono (27/03/07 a 27/04/07)

2 - Inverno (17/07/07 a 17/08/07)

3 - Primavera (20/11/07 a 20/12/07)

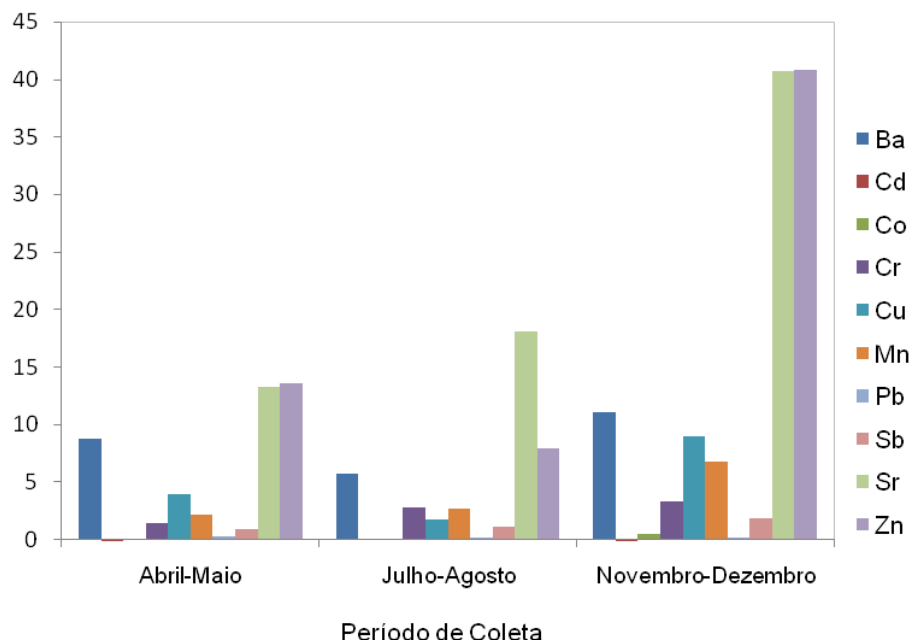


GRÁFICO 2 - VALORES MÉDIOS DA CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS-TRAÇO NAS TRÊS CAMPANHAS REALIZADAS NO ANO DE 2007 (concentração em µg/l)

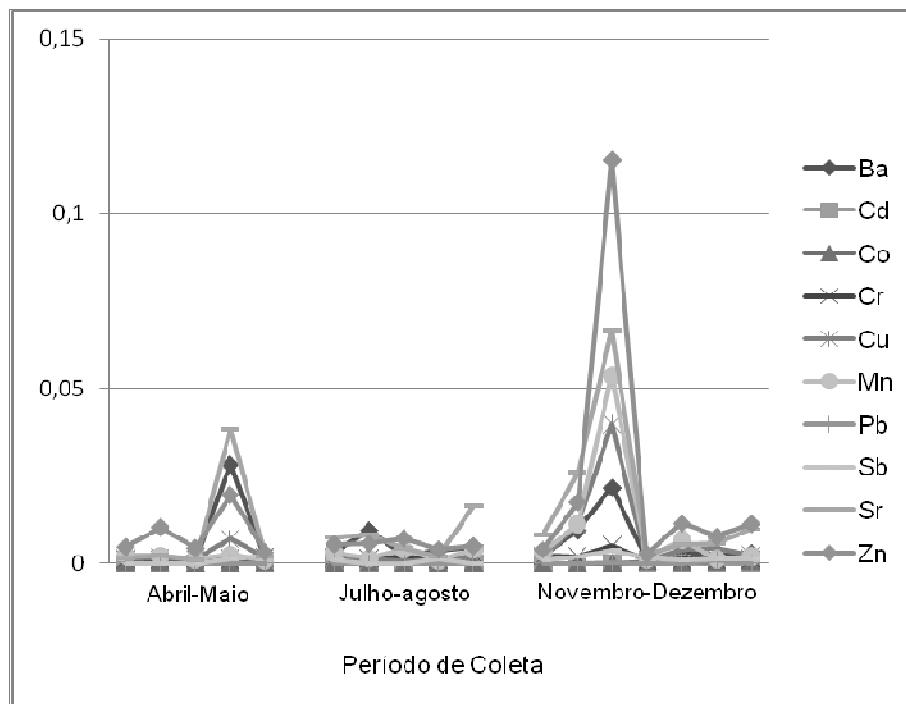


GRÁFICO 3 – VALORES MÉDIOS DA CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO (µg/l) NA PRECIPITAÇÃO TOTAL DO PONTO 9 NO PERÍODO DE 2007

Análise Fatorial

Mediante a Análise de Componentes Principais foi possível agrupar os dez elementos em três grupos distintos na tentativa de classificá-los de acordo com a sua origem (Tabela 7). O primeiro grupo encontrado responde por 36,8% da variabilidade total e é composto por Sr, Ba, Cr e Sb. Devido a grande abundância de Sr e Ba nas amostras de precipitação, acredita-se que esses elementos estejam vinculados à poeira originada principalmente da mineração para a produção de cimento e, na forma de material particulado, ou seja, deposição seca, chegam aos locais amostrados. Esses dois elementos apresentam uma correlação muito estreita — $r = 0,93$ (Tabela 4) —, seguidos de correlações menos estreitas entre Cr e Sr e Ba e Cr, o que fortalece a Análise de Componentes Principais e a presença desses elementos em um mesmo grupo.

No segundo grupo encontram-se os elementos Cu, Zn, Mn e Co, eles respondem por 17,2% da variabilidade total. As correlações mais estreitas são encontradas entre Cu e Zn, Cu e Mn e Mn e Zn. Porém, Co não se correlaciona bem com nenhum desses elementos. Com exceção do Co, — Cu, Zn e Mn —, também se relacionam com o primeiro grupo formado pela Análise de Componentes, indicando que se trata de um grupo intermediário, pois além desses elementos serem originários da poeira da mineração, são também de processos da queima de combustíveis fósseis e materiais utilizados no co-processamento. Essa conclusão pode ser embasada na concentração do zinco, citado anteriormente, onde 80% vem da matéria-prima, mas a queima de pneus, no co-processamento, pode aumentar em até quatro vezes essa concentração (MARINGOLO, 2001). Essa dupla origem pode explicar o fato desses quatro elementos se relacionarem com o primeiro grupo formado pela Análise.

Segundo KOÇAK *et al.* (2004 *apud* KOÇAK *et al.*, 2005) fontes locais, como mineração regional, contribuem para as concentrações de Cu e Zn (e Cr) no aerossol.

Respondendo por 11% da variabilidade total, o terceiro grupo é composto por Pb e Cd. Esses elementos não se correlacionam entre si e nem com os outros oito elementos analisados, sugerindo que eles são emitidos de fontes diferentes dos outros dois grupos. Devido a esse fato, acredita-se que Pb e Cd têm origem em fontes antropogênicas, tais como a combustão do carvão, do óleo diesel e de dejetos industriais. No trabalho desenvolvido por TAKEDA *et al.* (2000), a aplicação

da Análise de Componentes revelou quatro grupos, onde Cd e Pb ficaram no primeiro, originários de atividades antrópicas — como sugerido neste trabalho.

Estudos comparativos das proporções de isótopos de chumbo depositados através de processos secos e úmidos com cinzas de incineradoras no Japão mostraram que a maior proporção de chumbo presente na atmosfera urbana japonesa vem da incineração (SAKATA *et al.*, 2000 e SAKATA *et al.*, 2006). De acordo com AL-MOMANI (2003), processos a altas temperaturas, tais como fundição e queima de combustíveis fósseis são geralmente fontes de metais voláteis não derivados da crosta, como o Pb e o Cd.

TABELA 7 – RESULTADOS DA ANÁLISE DE FATORES PRINCIPAIS PARA A COMPOSIÇÃO DA PRECIPITAÇÃO TOTAL NAS AMOSTRAS COLETADAS NAS TRÊS CAMPANHAS DURANTE O ANO DE 2007

Parâmetro	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Comunalidades
Ba	0,80			0,70
Cr	0,80			0,67
Sb	0,70			0,56
Sr	0,91			0,86
Co		0,65		0,47
Cu		0,78		0,77
Mn		0,77		0,64
Zn		0,79		0,72
Cd			0,76	0,63
Pb			0,60	0,45
Fração da variância total (%)	36,8	17,2	11,0	Total: 65,0

4.4 - CONCLUSÕES

Observando os dados obtidos, acredita-se que a atividade desenvolvida pela fábrica de cimento influencia a composição química da precipitação do local, elevando a concentração de determinados elementos (Sr e Ba, por ex.) devido à mineração e ao processamento da matéria-prima e adicionando outros no ambiente (Pb e Cd, por ex.) devido à queima de combustíveis fósseis e pelo uso do co-processamento. Comparando aos dados disponíveis na literatura, as concentrações encontradas nesse trabalho, para elementos como Sr, Ba, Sb e Cr, são mais altas, reforçando a hipótese de que uma alteração local na química da precipitação está ocorrendo.

4.5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKKOYUNLU, B. O.; TAYANÇ, M. Analyses of wet and bulk deposition in four different regions of Istanbul, Turkey. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 3571-3579, 2003.

AL-KHASHMAN, O. A. Heavy metal distribution in dust, street dust and soils from the work place in Karak Industrial Estate, Jordan. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 6803-6812, 2004.

AL-MOMANI, I. F. Trace elements in the atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP-MS: acidity and possible sources. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 4507-4515, 2003.

ARSENE, C.; OLARIU, R. I.; MIHALOPOULOS, N. Chemical composition of rainwater in the northeastern Romania, Iasi region (2003–2006). **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 9452-9467, 2007.

AZIMI, S.; LUDWIG, A.; THÉVENOT, D. R.; COLIN, J. L. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. **The Science of the Total Environment**, v. 308, p. 247-257, 2003.

BAEZ, A. P.; BELMONT, R. D.; PADILLA, H. G. Chemical composition of precipitation at two sampling sites in Mexico: a 7-year study. **Atmospheric Environment**, v. 31, n. 6, p. 915-925, 1997.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BUSINGER, J. A.; WYNGAARD, J. C.; IZUMI, Y.; BRADLEY, E. F. Flux-profile relationships in the atmospheric surface layer. **Journal of the Atmospheric Science**, v. 28, p. 181-189, 1971.

CHANTARA, S.; CHUNSUK, N. Comparison of wet-only and bulk deposition at Chiang Mai (Thailand) based on rainwater chemical composition. **Atmospheric Environment**, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.03.022, 2008.

COELHO, L. H. **Aperfeiçoamento de métodos para a determinação de componentes ácidos e básicos em amostras de água de chuva.** Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

CONKO, K.; RICE, K.; KENNEDY, M. Atmospheric wet deposition of trace elements to a suburban environment, Reston, Virginia, USA. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 4025-4033, 2004.

FLUES, M.; HAMA, P.; LEMES, M. J.; DANTAS, E. S.; FORNARO, A. Evaluation of the rainwater acidity of a rural region due to a coal-fired power plant in Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 2397-2404, 2002.

FORNARO, A.; GUTZ, I. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the São Paulo metropolis, Brazil. Part 3: Trends in precipitation chemistry during 1983-2003. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 5893-5901, 2006.

GIANNOPOULOS, D.; KOLAITIS, D. I.; TOGKALIDOU, A.; SKEVIS, G.; FOUNTI, M. A. Quantification of emissions from the co-incineration of cutting oil emulsions in cement plants – Part II: Trace species. **Fuel**, v. 86, p. 2491-2501, 2007.

GONÇALVES, F. L.; MASSAMBANI, O.; BEHENG, K. D.; VAUTZ, W.; SOLCI, M. C.; ROCHA, V. Modelling and measurements of below cloud scavenging processes in the highly industrialised region of Cubatão-Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 4113-4120, 2000.

HAAPALA, H.; GOLTSOVA, N.; PITULKO, V.; LODENIUS, M. The effects of simultaneous large acidic and alkaline airborne pollutants on forest soil. **Environmental Pollution**, v. 94, n. 2, p. 159-168, 1996.

HE, Z. L.; XIAOE, E. Y.; STOFFE, P. J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 19, p. 125-140, 2005.

KOÇAK, M.; KUBILAY, N.; HERUT, B.; NIMMO, M. Dry atmospheric fluxes of trace metals (Al, Fe, Mn, Pb, Cd, Zn, Cu) over the Levantine Basin: A refined assessment. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 7330-7341, 2005.

KOPÁČEK, J.; PROCHÁZKOVÁ, L.; HEJZLAR, J. Trends and seasonal patterns of bulk deposition of nutrients in the Czech Republic. **Atmospheric Environment**, v. 31, n. 6, p. 797-808, 1997.

LAWLOR, A. J.; TIPPING, E. Metals in bulk deposition and surface waters at two upland locations in northern England. **Environmental Pollution**, v. 121, p. 153-167, 2003.

MARINGOLO, V. **Clinker co-processado: produto de tecnologia integrada para sustentabilidade e competitividade da indústria de cimento.** Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

MATSUMOTO, E. **Estudo da contaminação ambiental atmosférica e de águas superficiais, empregando a fluorescência de raios x dispersiva em energia (EDXRF) e reflexão total (TXRF)**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade de Campinas, Campinas, 2001.

OKUDA, T.; KATSUNO, M.; NAOI, D.; NAKAO, S.; TANAKA, S.; HE, K.; MA, Y.; LEI, Y.; JIA, Y. Trends in hazardous trace metal concentration in aerosols collected in Beijing, China from 2001 to 2006. **Chemosphere**, v. 72, p. 917-924, 2008.

OLIVEIRA, M. R. **Investigação da contaminação por metais pesados da água e do sedimento de corrente nas margens do Rio São Francisco e tributário, a jusante da Represa Cemig, no município de Três Marias, Minas Gerais**. Tese (Doutorado em Geologia) - Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

PAODE, R.; SOFUOGLU, S.; SIVADECHATHEP, J.; NOLL, K.; HOLSEN, T. Dry Deposition Fluxes and Mass Size Distributions of Pb, Cu, and Zn Measured in Southern Lake Michigan during AEOLOS. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 11, p. 1629-1635, 1998.

PELICO, A.; MARTINS, L.; NOMI, S.; SOLCI, M. Integrated and sequential bulk and wet-only samplings of atmospheric precipitation in Londrina, south Brazil (1998-2002). **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 6827-6835, 2006.

PREGO, R.; COBELO-GARCIA, A. Twentieth century overview of heavy metals in the Galician Rias (NW Iberian Peninsula). **Environmental Pollution**, v. 121, p. 425-452, 2003.

SAKATA, A.; MARUMOTO, K.; NARU, M. Regional variations in wet and dry deposition fluxes of trace elements in Japan. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 521-531, 2006.

SAKATA, M.; KURATA, M.; TANAKA, N. Estimating contribution from municipal solid waste incineration to trace metal concentrations in Japanese urban atmosphere using lead as a marker element. **Geochemical Journal**, v. 34, p. 23-32, 2000.

SALAMUNI, R.; BIGARELLA, J. J. Contribuição a geologia do Grupo Açungui. **Boletim da UFPR - Geologia**, v. 23, p. 1-31, 1967.

ŠPIČKOVÁ, J.; DOBESOVÁ, I.; VACH, M.; SKRIVAN, P.; MIHALJEVIC, M.; BURIAN, M. The influence of the limestone-quarry Čertovy schody (Czech Republic) on the precipitation chemistry and atmospheric deposition. **Chemie der Erde**, v. 68, p. 105-115, 2008.

STRAHLER, A. **World Latitude Zones**. New York: John Wiley & Sons, 1978.

TAKEDA, K.; MARUMOTO, K.; MINAMIKAW, T.; SAKUGAWA, H.; FUJIWARA, K. Three-year determination of trace metals and the lead isotope ratio in rain and snow depositions collected in Higashi-Hiroshima, Japan. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 4525-4535, 2000.

TUBELIS, A.; NASCIMENTO, F. **Meteorologia Descritiva: Fundamentos e Aplicações Brasileiras**. São Paulo: Livraria Nobel, 1984.

VERMETTE, S. J.; PEDEN, M. E.; WILLOUGHBY, T. C.; LINDBERG, S. E; WEISS, A. D. Methodology for the sampling of metals in precipitation: results of the national atmospheric deposition program (NADP) pilot network. **Atmospheric Environment** , v. 29, n. 11, p. 1221-1229, 1995.

WALLACE, J.; HOBBS, P. **Atmospheric Science** - An Introductory Survey. 2 ed. Burlington: Academic Press, 2006.

5. CRESCIMENTO, TEORES DE CLOROFILA E QUÍMICA FOLIAR DE INDIVÍDUOS JOVENS DE *Schinus terebinthifolius* RADDI EXPOSTOS À POEIRA DE CIMENTO

RESUMO

Indivíduos jovens de *Schinus terebinthifolius* Raddi foram separados em dois grupos, um para controle e o outro para a avaliação do impacto da poeira de cimento sobre a superfície foliar. As plantas foram pulverizadas com um total de 900g de poeira durante cinco meses. Estudos do crescimento em altura, da área foliar, das massas fresca e seca, da composição química das folhas e da concentração de clorofila foram realizados. As plantas pulverizadas apresentaram aumento significativo nos teores de clorofila a, b e total, bem como de macro, micronutrientes, Al e Na principalmente nas folhas que não passaram pelo processo de lavagem antes da realização das análises. As quantidades de massas fresca e seca nas folhas avaliadas foram menores nos indivíduos pulverizados. Os resultados obtidos indicam que a espécie utilizada apresenta respostas diferenciadas para o impacto da poeira de cimento.

Palavras-chave: *Schinus terebinthifolius*. Poeira de cimento. Biomonitoramento ativo. Poluição.

5.1 - INTRODUÇÃO

Programas de monitoramento ambiental apresentam, como principal objetivo, seleccionar o método mais apropriado para avaliar os níveis de contaminação por substâncias tóxicas em relação aos padrões da qualidade do ar e da água. A utilização desses métodos visa a proteção da saúde humana, preservação da biota e seus habitats (BURTON, 1986).

Existem várias técnicas para o monitoramento ambiental, entre elas têm-se o monitoramento biológico (ou biomonitoramento), que pode ser definido como qualquer técnica que se utilize da mensuração de respostas de organismos vivos em relação às alterações ocorridas no seu meio natural (BURTON, 1986). Para a detecção de informações quantitativas e qualitativas referentes à poluição atmosférica, dois métodos podem ser utilizados: o monitoramento passivo e o

monitoramento ativo. O monitoramento passivo, também conhecido como o de campo, utiliza-se das alterações apresentadas por indivíduos (agentes passivos) de uma determinada população ou comunidade, que se encontram naturalmente em uma área sujeita à poluição atmosférica. O ativo ou experimental, por sua vez, utiliza-se de amostragens de plantas (agentes ativos) que são submetidas a dosagens de um ou mais contaminantes, em laboratórios equipados ou na própria área de estudo, procurando-se estabelecer uma correlação entre estes e seus respectivos efeitos (FLORES, 1987 apud MAZZONI-VIVEIROS, 1996; LARCHER, 2000).

Várias espécies — e mesmo as variedades de uma espécie — diferem na sensibilidade e na capacidade de adaptação quando expostas à poluição ou perturbações (GRATANI *et al.*, 2000). Algumas plantas são mais sensíveis aos contaminantes ambientais, e por serem sedentárias estão sempre expostas às emissões. Por esses motivos, elas podem ser usadas com maior eficiência para a bioindicação de poluentes (LARCHER, 1986).

A poluição por poeira não recebe a mesma atenção dada aos poluentes gasosos, tais como SO₂, NO_x e O₃. Porém, estudos detalhados da deposição de poeira sobre a vegetação sugerem que os efeitos podem ser importantes e merecedores de maior atenção (FARMER, 1993).

A poeira de fábrica de cimento pode afetar a vegetação de diversas maneiras. Sua ação sobre o vegetal, para alguns pesquisadores, é quase que exclusivamente mecânica. Isso decorre da composição química da poeira que forma uma crosta ao se depositar sobre uma superfície e sofrer hidratação, através do orvalho, névoa ou garoa (PEIRCE, 1909; CZAJA, 1962 apud MANDRE; TUULMETS, 1997; SINGH; RAO, 1981). Essa camada solidificada exerce uma modificação no microambiente foliar e várias alterações podem ocorrer no vegetal, entre elas são citadas alterações morfológicas da folha como rachadura, escamação e murcha (SINGH; RAO, 1980; UMA *et al.*, 1994); alterações fisiológicas como queda na taxa de transpiração estomática e cuticular (SINGH; RAO, 1981; MANDRE; TUULMETS, 1997); alterações anatômicas como diminuição da densidade estomática (PRASAD; INAMDAR, 1990a; PRASAD; INAMDAR, 1990b; SIBAK; GULYAS, 1990; PANES; ZAMORA, 1991) e alterações enzimáticas como queda da atividade da enzima catalase (BORKA, 1980; ISMAIL; AHMED, 1984; MIGAHID; EL-DARIER, 1995) e da quantidade de clorofila (CZAJA, 1966 apud MANDRE AND TUULMETS, 1997; LERMAN, 1974 e UMA *et al.*, 1994). Redução do

processo fotossintético também é relatado na literatura (LAL; AMBASHT, 1982) e, como consequência dessa queda, o processo metabólico subsequente de formação de compostos orgânicos ricos em energia, tais como proteínas, gorduras e óleos, também se torna menor. Com isso, uma rede de efeitos é gerada, alterando toda a produção de biomassa do vegetal, o que acarreta em baixa produtividade de frutos e sementes, bem como a própria formação dos órgãos reprodutivos e a fertilização do vegetal (SINGH; RAO, 1980; BORKA, 1980; BORKA, 1981; PANDEY *et al.*, 1996; DURGE; PHADNAWIS, 1998; RAO; NARAYANAN, 1998).

Em termos nutricionais, LAL e AMBASHT (1982) observaram que a concentração de Ca, K, Na e P foram aumentados nas folhas de *Psidium guayava* cobertas pela poeira de cimento quando comparadas com folhas limpas. Os autores comentam que, após o pico máximo de concentração, tanto nas folhas cobertas pela poeira quanto nas limpas, a concentração começou a declinar, mas essa redução foi muito mais lenta nas folhas poluídas. As seguintes justificativas são apresentadas: ocorreu um aumento destes cátions no solo afetado pela poeira de cimento; a incorporação cuticular destes cátions pode ocorrer a partir da crosta depositada na superfície foliar e a penetração de cátions é facilitada pelo alto pH nas folhas empoeiradas.

Frente ao exposto, esse trabalho teve como meta avaliar comparativamente, em plantas jovens de *Schinus terebinthifolius* Raddi, sujeitas ou não à aplicação de poeira de fábrica de cimento, os seguintes parâmetros: altura das plantas, área foliar, massas fresca e seca das folhas, concentração de clorofila e composição química foliar.

5.2 - MATERIAIS E MÉTODOS

Condução do experimento

Indivíduos jovens de *Schinus terebinthifolius* foram selecionados para um estudo de fumigação com a poeira de cimento, denominado biomonitoramento ativo. Para isso, foram obtidas 60 mudas com idade aproximada de um mês. Estas mudas foram replantadas em vasos (capacidade: 6 l) e ficaram em ambiente aberto por aproximadamente onze meses. Então, com doze meses de idade, elas foram separadas em 2 grupos de 30 indivíduos com alturas padronizadas, um para

controle e outro para ser submetido à poeira de cimento. O experimento foi conduzido em duas mini estufas feitas de estrutura de madeira e cobertas com plástico transparente (Figura 1), instaladas no Departamento de Solos da Universidade Federal do Paraná. Após um mês e quinze dias do início do experimento, uma ventania destruiu as estufas e toda a poeira pulverizada foi lavada da superfície foliar em episódios de chuva. Após um mês, em novembro de 2007, com a construção de novas mini estufas foi reiniciada a pulverização. O estudo foi conduzido durante cinco meses, sendo o término em abril de 2008. As pulverizações foram feitas duas vezes por semana e a quantidade total de poeira aplicada foi de aproximadamente 900 g.

Durante o experimento foram acompanhados o surgimento de sintomas visíveis, como manchas (clorose e necrose), abscisão foliar, rebrota e arquitetura da planta.

Devido ao surgimento de sintomas de desordem nutricional nas plantas pulverizadas, todas as plantas, de ambos os tratamentos, receberam seis doses de 250 ml de solução nutritiva completa de Hoagland a cada 2 dias (HOAGLAND; ARNON, 1950).

Parâmetros avaliados

Altura das plantas

Antes de iniciar a pulverização, os dois grupos de indivíduos jovens de *S. terebinthifolius* foram padronizados em relação ao comprimento em altura, de maneira que os dois grupos apresentassem plantas de mesmo porte. Posteriormente, ao término do ensaio de pulverização, o comprimento em altura foi novamente avaliado em todas as plantas, com o auxílio de uma régua métrica.

Massas fresca e seca das folhas

Para avaliação das massas fresca e seca das folhas das plantas, foi feita a amostragem de uma folha de cada um dos 30 indivíduos de cada estufa. Para tanto, padronizou-se como folha amostral a quarta a partir do ápice da planta. As amostras foram lavadas e, após a remoção do excesso de água, pesadas em balança de precisão. Para a massa seca, as folhas foram prensadas e submetidas à secagem à temperatura de 60° C até atingirem peso constante, sendo novamente pesadas.

Área foliar

A área foliar foi obtida a partir das mesmas folhas selecionadas para a análise da massa fresca. A leitura foi feita com auxílio de um *scanner* e do *software* WinRizho.

Clorofilas a, b e total

A extração de clorofila foi feita num total de 60 amostras de folhas do quarto nó, sendo 30 dos agentes ativos controle e 30 dos agentes ativos pulverizados. Para a quantificação dos teores de pigmentos foliares (clorofila a, clorofila b e clorofila total), foi efetuada a extração com dimetil sulfóxido (DMSO), com amparo da metodologia desenvolvida por Barnes *et al.* (1992).

As folhas coletadas foram postas em sacos plásticos vedados e acondicionadas em isopor contendo gelo. Essas foram levadas ao laboratório para a retirada de uma porção com extrator e determinação da massa fresca (utilizando 35 mg de folha fresca para extração do pigmento). As amostras foram recortadas em tiras de aproximadamente 1 mm de largura, para facilitar a penetração da substância, e, então, colocadas em tubos de ensaios.

Adicionou-se 5 ml de DMSO. Os tubos foram vedados e levados a banho-maria à temperatura de 65° C por aproximadamente 4 horas. A cada 15 minutos, agitaram-se os tubos de maneira a acelerar o processo e uniformizar o extrato.

Finalizada a extração, os tubos foram retirados do banho-maria e deixados arrefecer em ambiente escuro. Em seguida, foram feitas as leituras no espectrofotômetro (leitura do coeficiente de extinção e absorbância nos comprimentos de onda de 648 nm e 665 nm). Os valores de absorbância encontrados foram inseridos nas seguintes fórmulas, obtendo-se os valores V1:

$$Ca = 14,85 A_{665} - 5,14A_{648}$$

$$Cb = 25,48 A_{648} - 7,36 A_{665}$$

$$C(a+b) = 7,49 A_{665} - 20,34A_{648}$$

Ca: clorofila a

Cb: Clorofila b

C(a+b): clorofila total (ou somando-se Ca+Cb)

A₆₄₈ ou A₆₆₅: valor da absorbância no comprimento de onda respectivo

Os valores V1 obtidos foram multiplicados pelo volume de DMSO utilizado (5ml), obtendo-se a concentração do pigmento referente à quantidade do material foliar amostrado em cada tubo (valores V2). Para se obter a concentração do pigmento por unidade de peso, dividiu-se o valor V2 pelo peso da amostra (35mg), expressa em micrograma por miligrama, obtendo-se, então, o valor V3.

Posteriormente, os valores V3 foram convertidos em moles, utilizando a seguinte fórmula para concentração por peso foliar:

$$V3 \cdot 1,121 = \text{mmol (Ca). mg}^{-1}$$

$$V3 \cdot 1,104 = \text{mmol (Cb). mg}^{-1}$$

Composição química das folhas

Duas folhas do 4º ou 5º nó de cada indivíduo dos dois grupos — controle e pulverizado — foram coletadas e divididas em dois tratamentos: folhas lavadas e não lavadas e identificadas da seguinte forma: FCL (folhas controle lavadas); FCN (folhas controle não lavadas); FPL (folhas pulverizadas lavadas) e FPN (folhas pulverizadas e não lavadas). Amostras compostas foram formadas a cada três indivíduos, totalizando dez repetições para cada tratamento. Posteriormente, essas folhas foram secadas em estufa a 60º C até atingirem peso constante e, então, moídas.

As metodologias usadas para análise dos elementos químicos estão detalhadamente descritas em MARTINS e REISSMANN (2007). A digestão foi feita em mufla a 500 °C, sendo as cinzas solubilizadas em HCL 3 mol.L⁻¹. Os seguintes elementos foram analisados: cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na), potássio (K), alumínio (Al), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn) e zinco (Zn).

Na e K foram lidos por espectrofotometria de emissão em fotômetro de chama em aparelho Digimed NK 2000. Ca, Mg, Al, Cu, Fe, Mn e Zn foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica em equipamento Shimadzu, modelo AA-6200.

Análises estatísticas

O delineamento utilizado foi o inteiramente casualizado. O teste de Bartlett comprovou a homogeneidade de variâncias possibilitando a aplicação do teste de Tukey-Kramer HSD a 5%. Nos casos em que os contrastes eram ortogonais entre si (grau de liberdade dos tratamentos é igual ao grau de liberdade da soma das

comparações) utilizou-se o teste t de Student a 5%, conforme BANZATTO; KRONKA (1992). Os dados que não apresentaram homogeneidade das variâncias (Al, Fe e Zn) foram transformados para escala logarítmica. No caso do parâmetro altura das plantas, os dados não apresentaram homogeneidade das variâncias, mesmo após transformação dos dados, por isso foi utilizado o teste não paramétrico de Wilcoxon/Kruskal-Wallis. As análises foram feitas com o auxílio do *software* JMP 7.0 (2007).

5.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sintomas visíveis

Durante o desenvolvimento desse estudo, foi possível observar algumas alterações visíveis nas plantas pulverizadas com poeira. Uma dessas alterações foi o surgimento de uma mancha bem visível, observada principalmente no ápice foliolar de folhas maduras (Figura 2). Essa mancha se caracterizava por uma clorose de coloração amarela bastante intensa, que ia se alastrando do ápice para o interior do folíolo. Acompanhando essa mancha ocorria uma necrose localizada bem no ápice, porém a necrose não chegava a tomar o folíolo todo, uma vez que a queda do mesmo ocorria antes. Essa alteração não foi observada nos indivíduos do tratamento controle. O aparecimento desses sintomas ocorreu em dois eventos: o primeiro foi após 45-60 dias de pulverização, ocorrendo em seguida a abscisão foliar e o segundo evento foi após 90-100 dias, também seguido de abscisão. A queda de folhas não foi avaliada nesse experimento, porém foi possível observar que a abscisão foi intensamente maior nas plantas pulverizadas e vinculada, principalmente, ao surgimento das manchas. Na literatura disponível não foram encontrados relatos de situações semelhantes, o que dificulta ainda mais o entendimento e a discussão do processo. Em um trabalho desenvolvido com *Myracrodruon urundeuva*, sob o estresse salino, sintomas de toxidez foram relatados. Eles se expressavam na forma de manchas avermelhadas ao longo das nervuras foliares, inicialmente em folhas velhas, evoluindo para um amarelecimento/avermelhamento do limbo foliar, queima das bordas e ápice foliar e queda da folhas em estágio mais avançado (SILVA *et al.*, 2000). Apesar das diferenças no desenvolvimento das manchas, uma possível fonte de toxidez, em função da aplicação da poeira de cimento, não pode ser descartada. Dentre as

hipóteses levantadas, têm-se a tentativa de eliminação de alguma substância tóxica presente no interior da folha, devido à configuração da necrose, acredita-se que ela não tenha ocorrido via floema, pois não aparentava ter conexão com as nervuras, como relatado na toxidez de *M. urundeuva*.

Durante o experimento foi observado um evento de queda foliar também nas plantas do tratamento controle, porém ele foi bastante discreto, sendo realmente notado com a rebrota de novas folhas. Com isso, acredita-se que tenha sido em função de um evento natural da espécie, pois essa rebrota foi notada também em indivíduos adultos presentes no campus. Nas plantas pulverizadas, a arquitetura da planta foi bastante alterada em função dos episódios de queda foliar. Esse fato não ocorreu nas plantas do tratamento controle. As plantas pulverizadas apresentaram um caule com desenvolvimento mais tortuoso e, em muitos casos, com a copa concentrada em um dos lados da planta (Figura 3), já os indivíduos controle apresentavam caules mais retilíneos e a copa distribuída de forma mais homogênea (Figura 4). MORAES (1999) também relata diferenças na arquitetura das copas de *Tibouchina pulcra* expostas em áreas poluídas de Cubatão – SP, em que as mesmas apresentaram distância reduzida entre os nós e folhas recurvadas, dando à copa um aspecto mais arredondado.



FIGURA 1 – ESTUFAS CONSTRUÍDAS PARA O EXPERIMENTO DE FUMIGAÇÃO COM INDIVÍDUOS JOVENS DE *Schinus terebinthifolius* INSTALADAS NO DEPARTAMENTO DE SOLOS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ



FIGURA 2 – FOLHA DE UM INDIVÍDUO JOVEM PULVERIZADO DE *Schinus terebinthifolius* COM INJÚRIAS VISÍVEIS NA FORMA DE CLOROSES E NECROSES APICAIS



FIGURA 3 – INDIVÍDUOS JOVENS PULVERIZADOS DE *Schinus terebinthifolius*



FIGURA 4– INDIVÍDUOS JOVENS CONTROLE DE *Schinus terebinthifolius*

Altura das plantas

As plantas pulverizadas não apresentaram diferença no crescimento em altura quando comparadas às plantas-controle (Tabela 1).

Muitos pesquisadores têm proposto que poluentes atmosféricos influenciam o crescimento vegetal, principalmente por alterar a alocação de assimilados e matéria seca entre as partes vegetais, como folhas, caules, ramos e raízes (MANDRE; OTS, 1999). Essa alteração pode privilegiar alguns órgãos do vegetal que são essenciais, naquele momento, para a sobrevivência do indivíduo que se encontra sob o estresse. Isso pode revelar que o crescimento em altura, quando a planta se encontra sob o estresse, não é prioritário para a sua sobrevivência. Por isso, esperava-se que os indivíduos pulverizados apresentassem uma redução no crescimento, destinando a energia para a produção e/ou para a manutenção de outros órgãos, como os fotossintetizantes ou reprodutivos. Porém, vale ressaltar que os indivíduos-controle também apresentaram problemas nutricionais, evidenciados por folhas cloróticas, sem necroses nestas plantas. Por esse motivo foram feitas aplicações de solução nutritiva nos dois tratamentos, após um mês e quinze dias do reinício da pulverização o que pode ter induzido respostas em crescimento semelhantes em ambos os tratamentos.

Área foliar

As plantas de ambos os tratamentos não apresentaram diferenças significativas em relação à área foliar ($p > 0,05$) (Tabela 1). A média foi um pouco mais alta nas plantas-controle — por volta de 4%.

A literatura registra diferenças na área foliar, onde ocorre, geralmente, um aumento desta nos indivíduos sob o impacto da poeira de cimento. Esse fato pode ser verificado no trabalho desenvolvido por ANDA (1986) em estudo que avaliava o impacto da poeira de cimento em milho. Para um experimento o valor foi 6% mais expressivo e para outro 17,5% maior do que o controle. Porém, o trabalho não entra em detalhes das possíveis causas que acarretaram o aumento no índice da área foliar.

Massas fresca e seca das folhas

Diferenças significativas foram observadas entre os indivíduos controle e pulverizados em relação às massas fresca e seca. As plantas pulverizadas apresentaram menores médias nos dois parâmetros avaliados, como pode ser

conferido na tabela 1. A massa fresca apresentou redução de 13,8% e a massa seca 18%.

Escassas são as menções na literatura referentes às alterações das massas fresca e seca das folhas em resposta à ação da poeira de cimento, porém há citações de uma série de alterações quanto à fitomassa e biomassa de caules, ramos, brotos e raiz. SINGH e RAO (1980) observaram queda na quantidade de fitomassa em plantas de trigo e UMA *et al.* (1994) relataram baixa produção de fitomassa em *Crotalaria juncea*. Estudos com *Pinus* sp revelam que a carga de poeira, a duração do efeito, a composição química e a tolerância da planta, quando se trata da poluição por poeira, podem gerar respostas negativas e positivas no crescimento e formação de biomassa das plantas. Porém, a grande maioria descreve mudanças essencialmente negativas na fisiologia e bioquímica das plantas sob altos níveis de impacto alcalino. Essas alterações estão diretamente ligadas a fatores que incluem modificações na absorção de luz pela camada de poeira nas folhas fotossintetizantes, injúrias nos cloroplastos, interferências nas trocas gasosas em consequência da obstrução dos estômatos por partículas de poeira, redução da área fotossintética e mudanças desfavoráveis nas propriedades físico-químicas de solos afetados (vários autores citados por SINGH; RAO, 1980). No entanto, em áreas onde a carga de poeira é relativamente baixa o crescimento de acículas, brotos e o incremento radial das árvores de *Pinus* sp são estimulados. O aumento na proporção de biomassa nas acículas de brotos em áreas poluídas sugere que, sob condições desfavoráveis, mecanismos de compensação são iniciados. A planta, assim, aumenta a biomassa com o uso de reservas para sobreviver sob o estresse.

TABELA 1 - VALORES MÉDIOS DA ALTURA, DA ÁREA FOLIAR E DAS MASSAS FRESCA E SECA DOS AGENTES ATIVOS DE *Schinus terebinthifolius*

Parâmetro/Local	Controle	Empoeirado
Altura* (m)	1,27 ^a (±0,02)	1,28 ^a (±0,05)
Área foliar (cm ²)	50,0 ^a (±2,41)	48,0 ^a (±2,84)
Massa fresca (g)	1,16 ^a (±0,06)	0,97 ^b (±0,06)
Massa seca (g)	0,50 ^a (±0,02)	0,41 ^b (±0,02)

*Teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis

Valores seguidos pela mesma letra não diferem entre si pelo teste t de Student's (p>0,05)

() = erro padrão

Essa hipótese é reforçada pelo fato de que, sob estresse, o número de acículas por broto aumentou em todas as espécies estudadas (MANDRE *et al.*, 1999).

Concentração de clorofila

Foi observado um aumento significativo nas concentrações de clorofila a, b e total nos indivíduos que se encontravam sob o impacto da poeira de cimento ($p < 0,05$) (Tabela 2).

Os seguintes aumentos foram observados: 14,53% para clorofila a, 18,75% para clorofila b e 23,2% para clorofila total. A relação clorofila a/b foi 23,5% maior nas plantas que foram expostas à poeira.

O nível de irradiação é um importante fator ecológico do qual todas as plantas autotróficas dependem. Baixa intensidade luminosa causa estresse para as plantas porque a irradiação limita a fotossíntese e, assim, o “ganho” de carbono e o crescimento vegetal (LAMBERS *et al.*, 1998). Acredita-se que, devido à formação da camada de poeira sobre a superfície foliar, ocorreu um sombreamento artificial. De acordo com LARCHER (2000), a concentração de clorofila em folhas sombreadas é maior do que em folhas de sol, enquanto que a relação clorofila a/b é reduzida. Segundo MANDRE; TUULMETS (1997) foi observada diminuição na proporção de clorofila a/b em acículas de 1 ano de idade sob o impacto da poeira de cimento, numa distância de 0,5 Km da fábrica, com uma diferença de 25% comparada ao controle. Porém, em distâncias maiores de 1,5 Km a diferença na proporção de clorofila a/b não foi significativamente diferente. Neste estudo, as plantas de *S. terebinthifolius* pulverizadas apresentaram maior proporção de clorofila a/b, resultado contrário ao relatado na literatura.

MISRA *et al.* (1968) e OBLISAMI *et al.* (1978) citados por SHUKLA *et al.* (1990) observaram um fraco aumento na concentração de clorofila em plantas que receberam uma carga de 3g de poeira diariamente durante 30 dias. Esse incremento deve ser atribuído ao efeito de sombreamento da folha que recebeu a poeira de cimento. Porém, posteriormente, ocorreu uma queda da concentração da clorofila devido ao aumento da carga de poeira pulverizada e ao tempo maior de exposição. SAARINEN (1993 apud GRATANI *et al.*, 2000) e CARRERAS *et al.* (1996) observaram aumento na concentração de clorofila em árvores adultas sob o impacto da poluição urbana e relataram que esse aumento pode ser considerado

um mecanismo de resistência ao nível foliar em árvores que se encontram em áreas poluídas.

Dessa forma, acredita-se que o aumento da concentração de clorofila nos indivíduos empoeirados de *Schinus terebinthifolius* esteja relacionado ao efeito de sombreamento gerado pela deposição da poeira, mas também esteja vinculado aos eventos de abscisão foliar e que essa resposta seja um mecanismo de resistência para melhorar o seu desempenho frente ao estresse imposto pela poeira. As plantas apresentam capacidade de adaptação para a composição espectral da luz. Foi primeiramente demonstrado ocorrer em algas azuis e vermelhas, as quais mudam as quantidades de seus pigmentos em função da qualidade espectral da luz que chega até a profundidade onde se encontram. Em plantas terrestres essa adaptação também foi observada, ocorrendo alteração na composição dos pigmentos nos cloroplastos. A capacidade da planta em compensar as mudanças na radiação utilizando seus pigmentos é uma importante vantagem ecológica (LARCHER, 2000). Como a queda dos folíolos foi bastante intensa, ocorreu uma redução a mais da área fotossintética que, associada a uma menor taxa de luz incidente, talvez tenha estimulado a planta a compensar a pequena área fotossintética com um aumento da concentração de clorofila para melhorar o seu desempenho de produção energética.

TABELA 2 - VALORES MÉDIOS DA CONCENTRAÇÃO DE CLOROFILA DOS AGENTES ATIVOS DE *Schinus terebinthifolius* EM mmol/mg

Parâmetro/Local	Controle	Empoeirado
Clorofila a	1,90 ^a (±0,06)	2,34 ^b (±0,08)
Clorofila b	0,65 ^a (±0,02)	0,80 ^b (±0,03)
Clorofila total	2,55 ^a (±0,08)	3,13 ^b (±0,10)
Proporção de clorofila a/b	3,00 ^a (±0,12)	3,10 ^a (±0,15)

Valores seguidos pela mesma letra não diferem entre si pelo teste t de Student's (p>0,05)
()= erro padrão

Composição química foliar

Nas tabelas 3 e 4 são apresentados, respectivamente, os resultados referentes às concentrações médias foliares dos macronutrientes: Ca, Mg, K e dos micronutrientes: Cu, Fe, Mn e Zn, além do Na e do Al. Pode-se verificar que, para quase todos os elementos, as folhas provenientes dos indivíduos pulverizados e que não foram lavadas foram as que apresentaram as maiores médias tanto para os macros quanto para os micronutrientes. Esse resultado já era esperado, uma vez

que esses elementos estão presentes na composição química da poeira de cimento. As exceções ficaram para o K e para o Zn. No caso do potássio, a maior média foi encontrada nas folhas pulverizadas, porém lavadas. Apesar desse elemento ser altamente susceptível ao processo de lixiviação, a absorção via foliar pode ocorrer, o que justificaria essa maior média (ARCOVA; CICCIO, 1987; FREITAS *et al.*, 2007). Já o zinco apresentou a maior média nas folhas controle não lavadas, porém comparando as médias entre os tratamentos é possível observar que elas são bem próximas (Tabela 4), apresentando distinção ($p < 0,05$) apenas entre as folhas pulverizadas lavadas com as pulverizadas não lavadas.

Muitos autores apontam os problemas de interpretação do estado nutricional usando material não lavado (DRECHSEL; ZECH, 1991; MIYAZAWA *et al.*, 1999) e que se encontram próximos a fontes poluidoras (KRIVAN *et al.*, 1987), pois as deficiências nutricionais podem ser mascaradas e, resultados falsos indicando altas concentrações, particularmente de elementos como Mg, K e Ca, podem ser gerados. No trabalho desenvolvido por TRIMBACHER; WEISS (1999) as mais altas concentrações de elementos foram descobertas nas folhas situadas próximas às fontes de emissão, incluindo os macronutrientes N, Ca, K e Mg, em folhas não lavadas. Com exceção do K, os mesmos resultados foram encontrados nesse trabalho.

O maior incremento observado, dentre os macronutrientes, foi o do cálcio, que apresentou um aumento de 71% em relação ao controle não lavado e de 50%, em relação ao controle lavado, ambos apresentando diferenças significativas ($p < 0,05$). Em segundo lugar encontra-se o magnésio, que apresentou um aumento de 32,8% nas folhas pulverizadas não lavadas, quando comparadas às folhas controle não lavadas ($p < 0,05$). Aqui, o interessante é notar a diferença entre as folhas controle lavadas e pulverizadas lavadas — apenas 2% — indicando a riqueza do elemento na poeira de cimento. Fato semelhante pode ser observado para o sódio, que apresentou um aumento de 12,5% ($p < 0,05$) nas folhas pulverizadas não lavadas e apenas 6% ($p > 0,05$) de diferença entre as folhas controle e pulverizadas lavadas.

Como citado anteriormente, no caso do potássio, o maior incremento foi nas folhas pulverizadas lavadas — 26%, enquanto que as folhas pulverizadas não lavadas apresentaram um aumento de 21%, em ambos os tratamentos as diferenças foram estatisticamente significativas ($p < 0,05$).

Entre os micronutrientes, o maior incremento, comparado ao respectivo controle, foi o do ferro — 73% nas folhas pulverizadas não lavadas, porém nas folhas pulverizadas lavadas a diferença foi de 71%, sendo ambas estatisticamente significativas ($p < 0,05$). Isso demonstra que o ferro não foi eliminado durante a lavagem das folhas e que, provavelmente, estava incorporado à folha, como a diferença é bastante grande em relação ao controle — inclusive nas folhas lavadas —, sugere-se que os agentes ativos pulverizados absorveram esse ferro excedente da poeira de cimento. Outro elemento que apresentou uma grande concentração nas folhas pulverizadas foi o alumínio, a porcentagem foi de 72% maior nas folhas pulverizadas não lavadas e de 58,2% nas folhas pulverizadas lavadas, evidenciando que ocorreu o mesmo que o ferro, pois apesar da lavagem, a concentração ainda foi bem mais alta, indicando que o alumínio pode ter sido adquirido da poeira de cimento.

Cobre e manganês apresentaram os seguintes resultados, maior concentração nas folhas dos agentes ativos pulverizados e não lavados — 33,3% e 24%, respectivamente ($p < 0,05$). No caso do cobre, a porcentagem ainda foi razoavelmente alta nas folhas lavadas dos agentes ativos pulverizados — 17%, porém essa diferença não foi estatisticamente significativa ($p > 0,05$).

TABELA 3 – TEORES MÉDIOS DOS MACRONUTRIENTES E DO Na DAS FOLHAS DE INDIVÍDUOS JOVENS DE *Schinus terebinthifolius* EM g/kg

Elemento	Tratamento			
	FPN	FPL	FCL	FCN
Ca	36,1 ^a ($\pm 0,7$)	24,0 ^b ($\pm 0,4$)	12,0 ^c ($\pm 0,2$)	10,5 ^d ($\pm 0,4$)
Mg	6,1 ^a ($\pm 0,2$)	5,1 ^b ($\pm 0,1$)	5,0 ^b ($\pm 0,06$)	4,1 ^c ($\pm 0,1$)
Na	FPN	FCN	FPL	FCL
	0,8 ^a ($\pm 0,03$)	0,7 ^b ($\pm 0,02$)	0,6 ^b ($\pm 0,02$)	0,6 ^b ($\pm 0,01$)
K	FPL	FPN	FCN	FCL
	8,1 ^a ($\pm 0,1$)	7,6 ^b ($\pm 0,06$)	6,0 ^c ($\pm 0,1$)	6,0 ^c ($\pm 0,1$)

Valores seguidos pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey -Kramer HSD ($p > 0,05$)

()= erro padrão

NOTA: FPN – folhas pulverizadas não lavadas; FPL – folhas pulverizadas lavadas; FCN - folhas controle não lavadas; FCL – folhas controle lavadas

TABELA 4– TEORES MÉDIOS DOS MICRONUTRIENTES E DO Al DAS FOLHAS DE INDIVÍDUOS JOVENS DE *Schinus terebinthifolius* EM mg/kg

Elemento	Tratamento			
	FPN	FPL	FCN	FCL
Al	713,6 ^a (±126)	463,5 ^a (±40)	199,5 ^b (±31)	193,5 ^b (±37)
Cu	8,1 ^a (±0,3)	6,4 ^b (±0,3)	5,4 ^b (±0,2)	5,3 ^b (±0,3)
Fe	624,1 ^a (±26)	437,7 ^b (±10,3)	170,2 ^c (±5,5)	126,1 ^d (±5,6)
Mn	FPN	FCL	FPL	FCN
	50,1 ^a (±1,3)	40,4 ^b (±1,1)	40,1 ^b (±2,0)	39,7 ^b (±1,0)
Zn	FCN	FPN	FCL	FPL
	12,0 ^a (±0,5)	11,8 ^a (±0,3)	11,2 ^{ab} (±0,4)	10,0 ^b (±0,2)

Valores seguidos pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey-Kramer HSD ($p>0,05$)

() = erro padrão

NOTA: FPN – folhas pulverizadas não lavadas; FPL – folhas pulverizadas lavadas; FCN - folhas controle não lavadas; FCL – folhas controle lavadas

5.4 - CONCLUSÃO

Decorridos cinco meses de exposição à poeira de cimento, os indivíduos jovens de *Schinus terebinthifolius* apresentaram maiores concentrações de clorofila a, b e total, enquanto que a relação clorofila a/b não diferiu do controle. Em termos nutricionais, maiores concentrações de macro e micronutrientes também foram encontradas nos indivíduos pulverizados e, na grande maioria, nos que não tiveram as folhas lavadas previamente. Para alguns elementos ficou evidente uma possível absorção a partir da poeira, como foi o caso do K, do Fe e do Al. As massas fresca e seca das folhas, no entanto, apresentaram menores médias nas plantas pulverizadas. Sintomas visíveis de clorose e necrose também foram observados, bem como dois eventos de abscisão foliar. Dessa forma, estes resultados demonstram que a poeira de cimento atua como um fator estressante para os indivíduos impactados, mas evidenciam também que a espécie utilizada apresenta diferentes mecanismos de reação a esse impacto, como é o caso do aumento da concentração de clorofila.

5.5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDA, A. Effect of cement kiln dust on the radiation balance and yields of plants. **Environmental Pollution** (Series A), v. 40, n. 3, p. 249-256, 1986.

ARCCOVA, F. C. S.; CICCIO, V. Fluxo de nutrientes através da precipitação interna e escoamento pelo tronco em floresta natural secundária no Parque Estadual da Serra do Mar - Núcleo Cunha - SP. **Boletim Técnico do Instituto Florestal**, v. 41, n. 1, p. 37-58, 1987.

BANZATTO, D. A.; KRONKA, S. N. **Experimentação Agrícola**. Jaboticabal: Funep, 1992.

BARNES, J. D.; BALANGER, L.; MANRIQUE, E.; ELVIRA, S.; DAVISON, A.W. A reappraisal of use of DMSO for extraction and determination of chlorophylls a and b in lichens and higher plants. **Environmetal and Experimental Botany**, v. 32, p. 85-100, 1992.

BORKA, G. The effect of cement dust pollution on growth and metabolism of *Helianthus annuus*. **Environmental Pollution** (Series A), v. 22, p. 75-79, 1980.

BORKA, G. Effect of cement-kiln dust on the maize plant. **Acta Agronomica Academiae Scientiarum Hungaricae**, v. 30, n. 3-4, p. 289-295, 1981.

BURTON, M. A. S. **Biological monitoring**. London: King's College London, University of London, 1986.

CARRERAS, H. A.; CAÑAS, M. S.; PIGNATA, M. L.. Differences in responses to urban air pollutants by *Lugustrum lucidum* Ait. and *ligustrum lucidum* Ait. f. tricolor (Rehd.) Rehd. **Environmental Pollution**, v. 93, n. 2, p. 211-218, 1996.

DRECHSEL, P.; ZECCH, W. Foliar nutrient levels of broad-leaved tropical trees: A tabular review. **Plant and soil**, v. 131, p. 29-46, 1991.

DURGE, D.V.; PHADNAWIS, B.N. Effect of cement dust pollution on yield and attributes of wheat (*Triticum aestivum* L.). **Annals of Plant Physiology**, v. 12, n. 1, p. 11-14, 1998.

FARMER, A. M. The effects of dust on vegetation - a review. **Environmental Pollution**, v. 79, p. 63-75, 1993.

FREITAS, R.; LEANDRO, W.; CARVALHO, M. Efeito da adubação potássica via solo e foliar sobre a produção e a qualidade da fibra em algodoeiro (*Gossypium hirsutum* L.). **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v.37, n.2, p. 106-112, 2007.

GRATANI, L.; CRESCENTE, M.F.; PETRUZZI, M. Relationship between leaf life-span and photosynthetic activity of *Quercus ilex* in polluted urban areas (Rome). **Environmental Pollution**, v. 110, p. 19-28, 2000.

HOAGLAND, D.; ARNON, D.I. The water culture method for growing plants without soil. **California Agriculture Experimental Station Circular**, v. 347, p. 1- 32, 1950.

ISMAIL, F.; AHMED, S. Effect of phytotoxic air pollution on the amino acid content of plants growing in Karachi area. **Pakistan Journal of Botany**, v.16, n. 2, p. 117-122, 1984.

JMP. JMP 7.0. SAS Institute Inc., 2007.

KRIVAN, V.; SCHALDACH, G.; HAUSBECK, R. Interpretation of Element Analyses of Spruce-needle Tissue Falsified by Atmospheric Surface Deposition. **Naturwissenschaften**, v. 74, p. 242-245, 1987.

LAL, B.; AMBASHT, R. S. Impact of cement dust on the mineral and energy concentration of *Psidium guajava*. **Environmental Pollution** (Series A), v. 29, p. 241-247, 1982.

LAMBERS, H.; III, F. S. C.; PONS, T. L. **Plant Physiological Ecology**. New York: Springer-Verlag, 1998.

LARCHER, W. **Ecofisiologia Vegetal**. São Paulo: Editora Pedagógica e Universitária Ltda., 1986.

LARCHER, W. **Ecofisiologia Vegetal**. São Carlos: Rima Artes e Textos, 2000.

LERMAN, S. Cement kiln dust and bean plant (*Phaseolus vulgaris* L. Black Valentine var.); in-depth investigations into plant morphology, physiology and pathology. **Dissertation Abstracts International**, v. 34, n. 10, p. 4775, 1974.

MANDRE, M.; KLÖSEIKO, J.; OTS, K.; TUULMETS, L. Changes in phytomass and nutrient partitioning in young conifers in the extreme alkaline growth conditions. **Environmental Pollution**, v. 105, n. 2, p. 209-220, 1999.

MANDRE, M.; OTS, K. Growth and biomass partitioning of 6-year-old spruces under alkaline dust impact. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 114, p. 13-25, 1999.

MANDRE, M.; TUULMETS, L. Pigment changes in norway spruce induced by dust pollution. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 94, p. 247-258, 1997.

MARTINS, A. P. L.; REISSMANN, C. B. Material vegetal e as rotinas laboratoriais nos procedimentos químico-analíticos. **Scientia Agraria**, v. 8, n. 1, p. 1-17, 2007.

MAZZONI-VIVEIROS, S. C. **Aspectos Estruturais de *Tibouchina pulchra* Cogn. (Melastomataceae) Sob o Impacto de Poluentes Atmosféricos Provenientes do Complexo Industrial de Cubatão, SP-Brasil**. Tese (Doutorado em Botânica) - Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

MIGAHID, M. M.; EL-DARIER, S. M. Effect of cement dust on three halophytic species of the Mediterranean salt marshes in Egypt. **Journal of Arid Environments**, v. 30, n. 3, p. 361-366, 1995.

MORAES, R. M. **Fotossíntese líquida e respostas bioindicadoras da poluição aérea em indivíduos jovens de *Tibouchina pulchra* Cogn. (melastomataceae)**,

em Cubatão, SP. Tese (Doutorado em Ecologia) - Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

MYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; MURAOKA, T.; CARMO, C. A. F.; MELLO, W. J. **Análises químicas de solos, plantas e fertilizantes.** Brasília: EMBRAPA, 1999. p. 171-224.

PANDEY, D. D.; SANJEEV, K.; KUMAR, S. Impact of cement dust pollution on biomass, chlorophyll, nutrients and grain characteristics of wheat. **Environmental and Ecology**, v. 14, n. 4, p. 872-875, 1996.

PANES, V. A.; ZAMORA, P. M. Leaf epidermical features of four Philippine plants as indicators of cement dust pollution. **Philippine Journal of Science**, v. 120, n. 3, p. 249-267, 1991.

PRASAD, M. S. V.; INAMDAR, J.A. Effect of cement kiln dust pollution on black gram (*Vigna mungo* (L.) Hepper). **Proceedings of the Indian Academy of Sciences, Plant Sciences**, v. 100, n. 6, p. 435-443, 1990a.

PRASAD, M. S. V.; INAMDAR, J. A Effect of particulate pollution on *Pisum sativum* L. **Journal of Phytochemical Research**, v. 3, n. 1-2, p. 71-77, 1990b.

RAO, C. M.; NARAYANAN, A. Growth of rice plants exposed to cement dust pollution. **Journal of Research ANGRAU**, v. 26, n. 3-4, p. 11-14, 1998.

SHUKLA, J.; PANDEY, V.; SINGH, S. N.; YUNUS, M.; SINGH, N.; AHMAD, K.J. Effect of cement dust on the growth and yield of *Brassica campestris* L. **Environmental Pollution**, v. 66, p. 81-88, 1990.

SIBAK, S.; GULYAS, S. Leaf anatomical changes in perishing acaluous oaks. **Acta Universitatis Szegediensis Acta Biologica**, v. 36, n. 1-4, p. 43-52, 1990.

SILVA, F. A.; MELLONI, R.; MIRANDA, J. R.; CARVALHO, J. G. Efeito do estresse salino sobre a nutrição mineral e o crescimento de mudas de aroeira (*Myracrodruon urundeuva*) cultivadas em solução nutritiva. **CERNE**, v. 6, n. 1, p. 52-59, 2000.

SINGH, S. N.; RAO, D. N. Growth of wheat plants exposed to cement dust pollution. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 14, p. 241-249, 1980.

SINGH, S. N.; RAO, D. N. Certain response of wheat plants to cement dust pollution. **Environmental Pollution** (Series A), v. 24, p. 75-81, 1981.

TRIMBACHER, C.; WEISS, P. Needle surface characteristics and element contents of Norway spruce in relation to the distance of emission sources. **Environmental Pollution**, v. 105, p. 111-119, 1999.

UMA, C. H.; RAO, T. V. R.; INAMDAR, J. A. Impact of cement kiln dust pollution on sunhemp (*Crotalaria juncea* L.). **Phytomorphology**, v. 44, n. 3-4, p. 223-229, 1994.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo da composição química da precipitação no Brasil ainda é incipiente quando comparado aos estudos realizados em outros países. Vários deles, como Estados Unidos, Japão, entre outros, apresentam uma rede de monitoramento cobrindo uma grande área do território nacional. Aqui são encontrados apenas estudos isolados, em que os objetivos, bem como os métodos aplicados e a duração da avaliação, são muitas vezes diferenciados, o que dificulta ainda mais a relação entre os dados encontrados.

Em se tratando da influência de emissões de fábrica de cimento, ainda não foram encontrados estudos da análise química da precipitação no Brasil. Esse tipo de impacto é bastante particular, uma vez que a alteração gerada é principalmente em relação à alcalinização do pH da chuva, diferenciando da acidificação que é o principal foco nos demais estudos da composição química da precipitação em áreas poluídas. Dessa forma, fica evidente o caráter pioneiro desta pesquisa, o que acarretou também em várias dificuldades, principalmente nos que diz respeito à interpretação dos resultados de forma comparativa, uma vez que os dados disponíveis na literatura muitas vezes eram de locais com características climáticas e geomorfológicas bastante distintas. No entanto, apesar das dificuldades, os dados aqui apresentados são um diagnóstico inicial do possível impacto gerado pela fabricação do cimento e revelam a importância do assunto e que estudos mais longos são necessários.

A partir dos dados obtidos com a análise química da precipitação total para monitorar o impacto da poeira do cimento no ambiente, foi possível observar que a água da chuva na área da fábrica apresenta uma predominância de Cl^- e Ca, representando mais de 85% da concentração total, entre os macro e micronutrientes. No caso dos elementos-traço determinados, observa-se uma predominância de Sr, Zn e Ba, que somam 80% da concentração total. O valor do pH, em ambos os experimentos, apresentou um valor médio de 7,1, indicando que a água da precipitação na região sofre a influência de partículas alcalinas liberadas pela atividade industrial.

Entre as estações do ano, o período do inverno foi o que apresentou a maior concentração para quatro (Ca, Mg, K e Si) dos dez elementos analisados entre os macro e micronutrientes, bem como as maiores médias também para condutividade e pH. No experimento com os elementos-traço, as médias mais altas foram

encontradas na primavera, para praticamente todos os elementos, com exceção do Cd e do Pb.

A aplicação da análise de componentes principais dividiu os elementos determinados em três grupos distintos, tanto para os macro e micronutrientes quanto para os elementos-traço, permitindo uma inferência em relação às origens desses elementos. Três principais fontes foram sugeridas: extração e utilização da matéria-prima, queima de combustíveis fósseis e a atividade de co-processamento.

Assim, a partir dos dados obtidos, fica evidente que, em função da atividade desenvolvida pela fábrica, ocorre uma modificação na composição química da precipitação total do local avaliado e que, devido à essa alteração, estudos a longo prazo e que permitam delinear um padrão no comportamento dos elementos encontrados são importantes para se compreender os reais impactos que a produção do cimento pode exercer no ambiente e nos organismos que se encontram sob essas influências.

Em relação ao experimento com os indivíduos jovens de *Schinus terebinthifolius*, observou-se que a poeira de cimento atua como um fator estressante, alterando algumas funções fisiológicas e nutricionais das plantas impactadas, como foi o caso das maiores concentrações de clorofila a, b e total e de macro e micronutrientes nas folhas que foram pulverizadas. Injúrias visíveis também foram encontradas nas folhas dos indivíduos pulverizados, tais como cloroses e necroses localizadas no ápice foliolar. Outra alteração observada foi em relação às massas fresca e seca das folhas, em que menores médias foram encontradas nos indivíduos pulverizados. Esses resultados demonstram a ação exercida pela poeira de cimento nos indivíduos de *S. terebinthifolius*, mas também revelam que essa espécie apresenta mecanismos de reação ao impacto, o que a torna uma espécie de grande importância para áreas que se encontram sob o impacto das emissões geradas pela fabricação do cimento.

APÊNDICES

APÊNDICE 1 - DADOS DO TESTE DE KRUSKAL-WALLIS E COMPARAÇÕES
MÚLTIPLAS DOS MACRO E MICRONUTRIENTES, VOLUME, pH E
CONDUTIVIDADE.....

APÊNDICE 2 - DADOS DO TESTE DE KRUSKAL-WALLIS E COMPARAÇÕES
MÚLTIPLAS DOS ELEMENTOS-TRAÇO.....

APÊNDICE 1 - DADOS DO TESTE DE KRUSKAL-WALLIS E COMPARAÇÕES MÚLTIPLAS DOS MACRO E MICRONUTRIENTES, VOLUME, pH E CONDUTIVIDADE

TESTE NÃO-PARAMÉTRICO DE KRUSKAL-WALLIS

	Vol.	NO3	Cu	Zn	Si	Ca	Mg	Fe	Na	K	Clor.	Cond.	pH
χ^2	11,427	5,262	2,802	1,368	39,052	69,573	76,745	1,298	27,096	52,737	4,154	65,635	62,334
gl	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Sig	0,248	0,811	0,972	0,998	0,000	0,000	0,000	0,998	0,001	0,000	0,901	0,000	0,000

Pelo p-valor encontrado podemos dizer que para as variáveis volume, NO_3^- , Cu, Zn, Fe e cloreto não foi encontrada diferença estatisticamente significativa entre os pontos analisados. Foi encontrada diferença estatisticamente significativa para Si, Ca, Mg, Na, K, Condutividade e pH, todos com p-valor <0,01. A comparação entre grupos para os casos significativos é mostrada na sequência.

ANÁLISE POR ELEMENTO, VOLUME, pH E CONDUTIVIDADE

Para cada parâmetro são apresentados seu valor médio, mediana (percentil 50), desvio padrão e valores mínimos e máximos por ponto selecionado.

Volume (mm)

Ponto	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
1	106,529	90,676	64,510	7,171	286,000
2	96,921	78,335	65,295	4,587	278,063
3	100,642	89,303	57,825	6,974	237,046
4	133,911	115,500	77,164	7,368	255,163
5	96,167	89,307	61,305	6,316	274,153
6	153,167	135,132	98,733	13,026	400,342
7	110,069	90,676	67,275	7,171	286,000
8	113,061	109,936	68,776	5,789	266,447
9	100,434	89,305	66,514	6,908	266,447
10	102,303	87,934	63,684	6,250	255,163

Não foi encontrada diferença estatisticamente significativa entre os pontos para Volume (p=0,248).

NO3

Ponto	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
1	0,227	0,012	0,450	0,000	2,000
2	0,123	0,000	0,212	0,000	0,732
3	0,106	0,000	0,196	0,000	0,612
4	0,093	0,000	0,180	0,000	0,612
5	0,105	0,000	0,202	0,000	0,610
6	0,113	0,000	0,199	0,000	0,571
7	0,176	0,000	0,505	0,000	2,302
8	0,217	0,000	0,713	0,000	3,302
9	0,106	0,000	0,226	0,000	0,777
10	0,129	0,016	0,252	0,000	1,000

Não foi encontrada diferença estatisticamente significativa entre os pontos para NO3 (p=0,811).

Cu

Ponto	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
1	0,020	0,019	0,014	0,000	0,049
2	0,021	0,022	0,012	0,002	0,048
3	0,023	0,023	0,008	0,008	0,039
4	0,024	0,025	0,015	0,000	0,052
5	0,023	0,025	0,015	0,000	0,046
6	0,021	0,022	0,014	0,000	0,053
7	0,021	0,022	0,013	0,001	0,043
8	0,022	0,023	0,010	0,004	0,036
9	0,023	0,025	0,010	0,007	0,048
10	0,022	0,022	0,013	0,000	0,046

Não foi encontrada diferença estatisticamente significativa entre os pontos para CU (p=0,972).

Zn

Ponto	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
1	0,035	0,045	0,018	0,000	0,054
2	0,036	0,046	0,018	0,000	0,054
3	0,040	0,048	0,021	0,001	0,085
4	0,038	0,048	0,020	0,002	0,070
5	0,037	0,048	0,020	0,000	0,071
6	0,036	0,046	0,019	0,000	0,055
7	0,035	0,045	0,018	0,000	0,055
8	0,037	0,045	0,016	0,005	0,055
9	0,036	0,045	0,018	0,000	0,055
10	0,036	0,043	0,016	0,009	0,055

Não foi encontrada diferença estatisticamente significativa entre os pontos para Zn ($p=0,998$).

Fe

Ponto	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
1	0,086	0,047	0,188	0,000	0,910
2	0,038	0,040	0,030	0,000	0,112
3	0,044	0,027	0,042	0,000	0,148
4	0,045	0,037	0,039	0,000	0,156
5	0,045	0,041	0,043	0,000	0,135
6	0,042	0,038	0,030	0,000	0,111
7	0,047	0,052	0,044	0,000	0,123
8	0,049	0,050	0,037	0,000	0,124
9	0,045	0,044	0,042	0,000	0,177
10	0,050	0,032	0,048	0,000	0,183

Não foi encontrada diferença estatisticamente significativa entre os pontos para Fe ($p=0,998$).

Cloreto

Ponto	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
1	9,100	7,526	9,840	0,000	35,706
2	7,710	6,482	7,235	0,000	27,841
3	8,537	4,858	10,033	0,000	34,497
4	7,951	3,623	12,712	0,000	52,004
5	5,949	2,722	6,449	0,000	17,258
6	8,281	7,308	7,802	0,000	26,518
7	9,269	3,132	12,367	0,000	43,866
8	6,861	4,123	8,762	0,000	33,154
9	10,921	4,284	17,217	0,000	74,252
10	4,385	1,457	5,459	0,000	16,759

Não foi encontrada diferença estatisticamente significativa entre os pontos para Cloreto ($p=0,901$).

Comparações múltiplas

Si

Ponto	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
1	0,382	0,000	1,095	0,000	4,892
2	0,280	0,000	0,675	0,000	2,802
3	0,650	0,138	1,488	0,000	6,890
4	1,108	0,193	2,142	0,000	8,753
5	0,623	0,041	1,234	0,000	5,437
6	2,223	0,769	3,288	0,000	13,568
7	0,419	0,015	1,085	0,000	5,028
8	0,146	0,000	0,339	0,000	1,117
9	0,118	0,000	0,251	0,000	1,061
10	0,098	0,000	0,326	0,000	1,508

Foi encontrada diferença estatisticamente significativa (p =0,0001)

Kruskal-Wallis test: H (9, N= 219) =39.05221 p =0.0000

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1		1.000	1.000	1.000	1.000	<u>0.005</u>	1.000	1.000	1.000	1.000
2	1.000		1.000	1.000	1.000	<u>0.032</u>	1.000	1.000	1.000	1.000
3	1.000			1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
4	1.000	1.000	1.000		1.000	1.000	1.000	0.523	1.000	0.447
5	1.000	1.000	1.000	1.000		0.890	1.000	1.000	1.000	1.000
6	<u>0.005</u>	<u>0.032</u>	1.000	1.000	0.890		0.282	<u>0.001</u>	<u>0.011</u>	<u>0.001</u>
7	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.282		1.000	1.000	1.000
8	1.000	1.000	1.000	0.523	1.000	<u>0.001</u>	1.000		1.000	1.000
9	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	<u>0.011</u>	1.000	1.000		1.000
10	1.000	1.000	1.000	0.447	1.000	<u>0.001</u>	1.000	1.000	1.000	

Os pontos estatisticamente diferentes são sinalizados com um traço. Foram eles: 1 e 6; 2 e 6; 6 e 8; 6 e 9; e 6 e 10.

Ca

Ponto	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
1	6,209	5,376	3,486	2,599	15,249
2	7,054	6,126	3,597	2,698	15,413
3	7,863	6,519	3,680	3,175	17,550
4	8,754	8,278	3,442	3,529	17,752
5	8,192	6,916	4,756	3,484	20,980
6	10,446	11,142	4,424	0,884	21,333
7	5,705	5,517	2,209	1,528	9,074
8	3,674	2,549	3,261	0,713	12,718
9	3,738	2,830	2,730	0,986	10,692
10	4,673	3,655	2,715	1,608	10,018

Foi encontrada diferença estatisticamente significativa (p =0,0000)

Kruskal-Wallis test: H (9, N= 219) =69.57322 p =0.0000

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1		1.000	1.000	0.862	1.000	0.066	1.000	0.364	0.591	1.000
2	1.000		1.000	1.000	1.000	0.871	1.000	<u>0.022</u>	<u>0.041</u>	1.000
3	1.000	1.000		1.000	1.000	1.000	1.000	<u>0.001</u>	<u>0.003</u>	0.156
4	0.862	1.000	1.000		1.000	1.000	0.713	<u>0.000</u>	<u>0.000</u>	<u>0.008</u>
5	1.000	1.000	1.000	1.000		1.000	1.000	<u>0.002</u>	<u>0.005</u>	0.244
6	0.066	0.871	1.000	1.000	1.000		0.052	<u>0.000</u>	<u>0.000</u>	<u>0.000</u>
7	1.000	1.000	1.000	0.713	1.000	0.052		0.447	0.716	1.000
8	0.364	<u>0.022</u>	<u>0.001</u>	<u>0.000</u>	<u>0.002</u>	<u>0.000</u>	0.447		1.000	1.000
9	0.591	<u>0.041</u>	<u>0.003</u>	<u>0.000</u>	<u>0.005</u>	<u>0.000</u>	0.716	1.000		1.000
10	1.000	1.000	0.156	<u>0.008</u>	0.244	<u>0.000</u>	1.000	1.000	1.000	

Os pontos estatisticamente diferentes são sinalizados com um traço. Foram eles: 2 e 8; 2 e 9; 3 e 8; 3 e 9; 4 e 8; 4 e 9; 4 e 10; 5 e 8; 5 e 9; 6 e 8; 6 e 9; e 6 e 10.

Mg					
Ponto	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
1	0,507	0,328	0,427	0,138	1,933
2	0,535	0,446	0,359	0,139	1,632
3	0,615	0,483	0,393	0,258	1,686
4	0,684	0,521	0,478	0,265	2,089
5	0,650	0,451	0,494	0,154	1,954
6	1,117	1,006	0,581	0,314	2,622
7	0,542	0,396	0,454	0,098	1,825
8	0,325	0,174	0,501	0,027	2,403
9	0,280	0,211	0,204	0,073	0,957
10	0,350	0,233	0,343	0,045	1,290

Foi encontrada diferença estatisticamente significativa (p =0,0000)

Kruskal-Wallis test: H (9, N= 219) =76.74509 p =0.0000

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1		1.000	1.000	1.000	1.000	<u>0.004</u>	1.000	0.291	0.821	1.000
2	1.000		1.000	1.000	1.000	0.074	1.000	<u>0.023</u>	0.087	0.304
3	1.000	1.000		1.000	1.000	0.601	1.000	<u>0.002</u>	<u>0.007</u>	<u>0.032</u>
4	1.000	1.000	1.000		1.000	1.000	1.000	<u>0.000</u>	<u>0.002</u>	<u>0.010</u>
5	1.000	1.000	1.000	1.000		0.284	1.000	<u>0.005</u>	<u>0.020</u>	0.080
6	<u>0.004</u>	0.074	0.601	1.000	0.284		<u>0.011</u>	<u>0.000</u>	<u>0.000</u>	<u>0.000</u>
7	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	<u>0.011</u>		0.142	0.437	1.000
8	0.291	<u>0.023</u>	<u>0.002</u>	<u>0.000</u>	<u>0.005</u>	<u>0.000</u>	0.142		1.000	1.000
9	0.821	0.087	<u>0.007</u>	<u>0.002</u>	<u>0.020</u>	<u>0.000</u>	0.437	1.000		1.000
10	1.000	0.304	<u>0.032</u>	<u>0.010</u>	0.080	<u>0.000</u>	1.000	1.000	1.000	

Os pontos estatisticamente diferentes são sinalizados com um traço. Foram eles: 1 e 6; 2 e 8; 3 e 8; 3 e 9; 3 e 10; 4 e 8; 4 e 9; 4 e 10; 5 e 8; 5 e 9; 6 e 7; 6 e 8; 6 e 9; e 6 e 10.

Na					
Ponto	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
1	0,155	0,100	0,163	0,000	0,800
2	0,264	0,100	0,343	0,000	1,300
3	0,277	0,100	0,492	0,000	2,300
4	0,495	0,100	1,125	0,100	5,400
5	0,173	0,100	0,132	0,100	0,600
6	0,436	0,150	0,559	0,100	2,400
7	0,295	0,100	0,831	0,000	4,000
8	0,127	0,100	0,124	0,000	0,600
9	0,176	0,100	0,205	0,000	0,900
10	0,086	0,100	0,064	0,000	0,300

Foi encontrada diferença estatisticamente significativa (p =0,001)

Kruskal-Wallis test: H (9, N= 219) =27.09625 p =0.0013

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
2	1.000		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.613
3	1.000	1.000		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
4	1.000	1.000	1.000		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.053
5	1.000	1.000	1.000	1.000		1.000	1.000	1.000	1.000	0.973
6	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000		1.000	0.463	1.000	<u>0.015</u>
7	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000		1.000	1.000	1.000
8	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.463	1.000		1.000	1.000
9	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000		1.000
10	1.000	0.613	1.000	0.053	0.973	<u>0.015</u>	1.000	1.000	1.000	

Os pontos estatisticamente diferentes são sinalizados com um traço. Foram eles: 6 e 10.

K

Ponto	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
1	0,850	0,300	1,455	0,100	6,400
2	0,600	0,250	1,439	0,100	7,000
3	0,559	0,300	0,852	0,200	4,200
4	0,714	0,300	1,312	0,100	6,300
5	0,550	0,300	0,748	0,100	3,500
6	1,755	0,700	2,648	0,400	12,200
7	0,527	0,300	1,035	0,100	5,100
8	0,273	0,150	0,281	0,100	1,200
9	0,233	0,100	0,235	0,100	1,000
10	0,314	0,200	0,364	0,100	1,800

Foi encontrada diferença estatisticamente significativa ($p=0,0000$)

Kruskal-Wallis test: $H(9, N=219)=52.73655$ $p=0.0000$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1		1.000	1.000	1.000	1.000	0.053	1.000	0.814	0.210	1.000
2	1.000		1.000	1.000	1.000	<u>0.003</u>	1.000	1.000	1.000	1.000
3	1.000	1.000		1.000	1.000	0.107	1.000	0.463	0.110	1.000
4	1.000	1.000	1.000		1.000	<u>0.035</u>	1.000	1.000	0.298	1.000
5	1.000	1.000	1.000	1.000		0.081	1.000	0.587	0.144	1.000
6	0.053	<u>0.003</u>	0.107	<u>0.035</u>	0.081		<u>0.008</u>	<u>0.000</u>	<u>0.000</u>	<u>0.000</u>
7	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	<u>0.008</u>		1.000	0.926	1.000
8	0.814	1.000	0.463	1.000	0.587	<u>0.000</u>	1.000		1.000	1.000
9	0.210	1.000	0.110	0.298	0.144	<u>0.000</u>	0.926	1.000		1.000
10	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	<u>0.000</u>	1.000	1.000	1.000	

Os pontos estatisticamente diferentes são sinalizados com um traço. Foram eles: 2 e 6; 4 e 6; 6 e 7; 6 e 8; 6 e 9; e 6 e 10.

Condutividade

Ponto	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
1	65,827	39,300	59,431	23,900	279,000
2	67,286	51,350	50,156	19,800	233,000
3	82,914	56,700	62,491	24,200	284,000
4	91,336	66,600	69,039	29,600	307,000
5	81,045	52,700	66,595	25,700	298,000
6	137,005	93,150	90,075	62,500	412,000
7	71,227	52,300	65,853	19,700	335,000
8	34,464	21,650	29,672	9,500	109,800
9	44,195	24,800	49,157	11,500	221,000
10	46,527	28,200	42,431	13,700	163,200

Foi encontrada diferença estatisticamente significativa ($p=0,0000$)

Kruskal-Wallis test: $H(9, N=219)=65.63456$ $p=0.0000$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1		1.000	1.000	1.000	1.000	<u>0.014</u>	1.000	0.362	1.000	1.000
2	1.000		1.000	1.000	1.000	0.066	1.000	0.094	0.575	1.000
3	1.000	1.000		1.000	1.000	0.957	1.000	<u>0.003</u>	<u>0.035</u>	0.156
4	1.000	1.000	1.000		1.000	1.000	1.000	<u>0.000</u>	<u>0.005</u>	<u>0.029</u>
5	1.000	1.000	1.000	1.000		0.471	1.000	<u>0.010</u>	0.085	0.346
6	<u>0.014</u>	0.066	0.957	1.000	0.471		0.128	<u>0.000</u>	<u>0.000</u>	<u>0.000</u>
7	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.128		<u>0.047</u>	0.325	1.000
8	0.362	0.094	<u>0.003</u>	<u>0.000</u>	<u>0.010</u>	<u>0.000</u>	0.047		1.000	1.000
9	1.000	0.575	<u>0.035</u>	<u>0.005</u>	0.085	<u>0.000</u>	0.325	1.000		1.000
10	1.000	1.000	0.156	<u>0.029</u>	0.346	<u>0.000</u>	1.000	1.000	1.000	

Os pontos estatisticamente diferentes são sinalizados com um traço. Foram eles: 1 e 6; 3 e 8; 3 e 9; 4 e 8; 4 e 9; 4 e 10; 5 e 8; 6 e 8; 6 e 9; 6 e 10; e 7 e 8.

pH					
Ponto	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
1	6,775	6,810	0,262	6,300	7,160
2	6,854	6,820	0,209	6,540	7,250
3	6,979	6,920	0,258	6,550	7,370
4	7,048	6,995	0,295	6,410	7,540
5	7,100	7,110	0,372	6,140	7,730
6	7,279	7,245	0,254	6,830	7,760
7	7,350	7,385	0,311	6,690	7,890
8	7,322	7,435	0,477	6,200	7,880
9	7,238	7,380	0,418	6,260	7,640
10	7,173	7,300	0,402	6,330	7,680

Foi encontrada diferença estatisticamente significativa ($p=0,0000$)

Kruskal-Wallis test: H (9, N= 219) =62.33406 p =0.0000										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1		1.000	1.000	1.000	0.156	<u>0.001</u>	<u>0.000</u>	<u>0.000</u>	<u>0.001</u>	<u>0.010</u>
2	1.000		1.000	1.000	0.486	<u>0.003</u>	<u>0.000</u>	<u>0.000</u>	<u>0.004</u>	<u>0.040</u>
3	1.000	1.000		1.000	1.000	0.189	<u>0.019</u>	<u>0.018</u>	0.216	1.000
4	1.000	1.000	1.000		1.000	1.000	0.234	0.229	1.000	1.000
5	0.156	0.486	1.000	1.000		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
6	<u>0.001</u>	<u>0.003</u>	0.189	1.000	1.000		1.000	1.000	1.000	1.000
7	<u>0.000</u>	<u>0.000</u>	<u>0.019</u>	0.234	1.000	1.000		1.000	1.000	1.000
8	<u>0.000</u>	<u>0.000</u>	<u>0.018</u>	0.229	1.000	1.000	1.000		1.000	1.000
9	<u>0.001</u>	<u>0.004</u>	0.216	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000		1.000
10	<u>0.010</u>	<u>0.040</u>	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	

Os pontos estatisticamente diferentes são sinalizados com um traço. Foram eles: 1 e 6; 1 e 7; 1 e 8; 1 e 9; 1 e 10; 2 e 6; 2 e 7; 2 e 8; 2 e 9; 2 e 10; 3 e 7; e 3 e 8.

VALORES MÉDIOS POR ESTAÇÃO

Estação	Vol.	NO3	Cu	Zn	Si	Ca	Mg	Fe	Na	K	Cl ⁻	Cond.	pH
Verão	137,9 8	0,04 0	0,01 8	0,04 7	0,29 5	5,10 2	0,38 8	0,04 6	0,23 3	0,36 9	7,653	44,360	6,97 2
Outono	83,01	0,07 1	0,02 8	0,04 9	0,21 2	7,01 6	0,59 5	0,02 4	0,16 2	0,41 2	13,19 6	49,603	6,99 4
Inverno	86,58	0,13 6	0,01 2	0,01 5	2,31 9	9,54 5	0,98 3	0,03 8	0,58 3	1,99 0	5,598	163,51 0	7,33 1
Primavera	120,9 0	0,32 5	0,02 6	0,02 4	0,53 8	6,66 9	0,52 7	0,08 3	0,19 3	0,53 0	3,941	83,547	7,28 4
Geral	111,3 2	0,14 0	0,02 2	0,03 7	0,60 7	6,64 4	0,56 2	0,04 9	0,24 9	0,63 9	7,883	72,311	7,11 1

TESTE NÃO-PARAMÉTRICO DE KRUSKAL-WALLIS

	Vol.	NO3	Cu	Zn	Si	Ca	Mg	Fe	Na	K	Cl ⁻	Cond	pH
χ^2	26,2 4	22,1 8	47,9 2	111,7 8	12,1 3	27,6 6	18,2 9	46,0 3	27,6 4	11,7 1	71,3 3	58,78	41,1 0
gl	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Si	0,00 0	0,00 0	0,00 0	0,000 0	0,00 7	0,00 0	0,00 0	0,00 0	0,00 0	0,00 8	0,00 0	0,000	0,00 0

Pelo p-valor encontrado podemos dizer que para todas as variáveis foi encontrada diferença estatisticamente significativa entre as estações para todas as variáveis consideradas. A comparação entre elas é mostrada na seqüência.

ANÁLISE POR PARÂMETRO

Para cada nutriente são apresentados seu valor médio, mediana (percentil 50), desvio padrão, valores mínimos e máximos, por estação.

Volume (mm)

Estação	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
Verão	137,979	122,447	71,321	25,184	400,342
Outono	83,010	78,335	55,880	5,789	278,063
Inverno	86,579	78,335	61,843	4,587	209,679
Primavera	120,900	81,079	74,484	47,916	384,975

Kruskal-Wallis test: H (3, N= 220) =26,24028 p =0,0000

	Verão	Outono	Inverno	Primavera
Verão		0,000	0,005	0,269
Outono	0,000		1,000	0,044
Inverno	0,005	1,000		0,544
Primavera	0,269	0,044	0,544	

As estações com valores estatisticamente diferentes foram Verão-Outono, Outono-Primavera, Inverno-Primavera.

NO3

Estação	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
Verão	0,040	0,000	0,135	0,000	0,732
Outono	0,071	0,053	0,097	0,000	0,489
Inverno	0,136	0,000	0,197	0,000	0,512
Primavera	0,325	0,000	0,601	0,000	3,302

Kruskal-Wallis test: H (3, N= 219) =22,18352 p =0,0001

	Verão	Outono	Inverno	Primavera
Verão		0,000	0,925	0,028
Outono	0,000		0,431	1,000
Inverno	0,925	0,431		1,000
Primavera	0,028	1,000	1,000	

As estações com valores estatisticamente diferentes foram Verão-Outono, Verão-Primavera.

Cu

Estação	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
Verão	0,018	0,019	0,010	0,002	0,040
Outono	0,028	0,029	0,014	0,001	0,053
Inverno	0,012	0,012	0,009	0,000	0,031
Primavera	0,026	0,026	0,010	0,001	0,048

Kruskal-Wallis test: H (3, N= 219) =47,92259 p =0,0000

	Verão	Outono	Inverno	Primavera
Verão		0,000	0,083	0,001
Outono	0,000		0,000	1,000
Inverno	0,083	0,000		0,000
Primavera	0,001	1,000	0,000	

As estações com valores estatisticamente diferentes foram Verão-Outono, Verão-Primavera, Outono-Inverno, Inverno-Primavera

Zn

Estação	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
Verão	0,047	0,050	0,010	0,018	0,055
Outono	0,049	0,048	0,003	0,041	0,055
Inverno	0,015	0,009	0,016	0,000	0,048
Primavera	0,024	0,018	0,016	0,008	0,085

Kruskal-Wallis test: $H(3, N=219) = 111,7848$ $p = 0,000$

	Verão	Outono	Inverno	Primavera
Verão		1,000	0,000	0,000
Outono	1,000		0,000	0,000
Inverno	0,000	0,000		0,557
Primavera	0,000	0,000	0,557	

As estações com valores estatisticamente diferentes foram Verão-Inverno, Verão-Primavera, Outono-Inverno, Outono-Primavera

Si

Estação	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
Verão	0,295	0,000	0,469	0,000	1,788
Outono	0,212	0,000	0,355	0,000	1,760
Inverno	2,319	0,303	3,386	0,000	13,568
Primavera	0,538	0,000	1,333	0,000	6,345

Kruskal-Wallis test: $H(3, N=220) = 12,13102$ $p = 0,0069$

	Verão	Outono	Inverno	Primavera
Verão		1,000	0,208	1,000
Outono	1,000		0,042	1,000
Inverno	0,208	0,042		0,017
Primavera	1,000	1,000	0,017	

As diferenças estatísticas encontradas foram entre as estações Inverno-Primavera e Inverno-Outono.

Ca

Estação	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
Verão	5,102	4,645	2,956	1,006	14,009
Outono	7,016	5,986	4,181	1,078	21,333
Inverno	9,545	9,074	3,899	1,340	20,980
Primavera	6,669	5,840	4,284	0,713	18,029

Kruskal-Wallis test: $H(3, N=219) = 27,66185$ $p = 0,0000$

	Verão	Outono	Inverno	Primavera
Verão		0,042	0,000	0,198
Outono	0,042		0,018	1,000
Inverno	0,000	0,018		0,004
Primavera	0,198	1,000	0,004	

As estações com valores estatisticamente diferentes foram Verão-Outono, Verão-Inverno, Outono-Inverno, Inverno-Primavera

Mg

Estação	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
Verão	0,388	0,322	0,255	0,027	1,226
Outono	0,595	0,394	0,480	0,098	2,534
Inverno	0,983	0,764	0,732	0,131	2,622
Primavera	0,527	0,454	0,423	0,077	1,859

Kruskal-Wallis test: H (3, N= 219) =18,29326 p =0,0004				
	Verão	Outono	Inverno	Primavera
Verão		0,128	0,000	0,621
Outono	0,128		0,128	1,000
Inverno	0,000	0,128		0,028
Primavera	0,621	1,000	0,028	

As estações com valores estatisticamente diferentes foram Verão-Inverno, Inverno-Primavera

Fe

Estação	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
Verão	0,046	0,035	0,047	0,000	0,183
Outono	0,024	0,019	0,026	0,000	0,110
Inverno	0,038	0,037	0,027	0,000	0,109
Primavera	0,083	0,067	0,114	0,004	0,910

Kruskal-Wallis test: H (3, N= 219) =46,03193 p =0,0000

	Verão	Outono	Inverno	Primavera
Verão		0,054	1,000	0,000
Outono	0,054		0,267	0,000
Inverno	1,000	0,267		0,004
Primavera	0,000	0,000	0,004	

Todas as estações foram estatisticamente diferentes da Primavera.

Na

Estação	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
Verão	0,233	0,100	0,685	0,000	5,400
Outono	0,162	0,100	0,208	0,000	1,200
Inverno	0,583	0,300	0,831	0,100	4,000
Primavera	0,193	0,100	0,215	0,000	0,900

Kruskal-Wallis test: H (3, N= 219) =27,64316 p =0,0000

	Verão	Outono	Inverno	Primavera
Verão		1,000	0,000	1,000
Outono	1,000		0,000	1,000
Inverno	0,000	0,000		0,010
Primavera	1,000	1,000	0,010	

As estações com valores estatisticamente diferentes foram Verão-Inverno, Outono-Inverno, Inverno-Primavera

K

Estação	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
Verão	0,369	0,250	0,460	0,100	3,500
Outono	0,412	0,200	0,683	0,100	5,100
Inverno	1,990	0,300	2,927	0,100	12,200
Primavera	0,530	0,300	0,590	0,100	3,300

Kruskal-Wallis test: H (3, N= 219) =11,70537 p =0,0085

	Verão	Outono	Inverno	Primavera
Verão		1,000	0,062	0,279
Outono	1,000		0,039	0,174
Inverno	0,062	0,039		1,000
Primavera	0,279	0,174	1,000	

A única comparação que foi estatisticamente significativa foi entre Outono-Inverno.

Cloreto

Estação	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
Verão	7,653	3,155	10,507	0,000	52,004
Outono	13,196	10,837	7,036	0,000	34,855
Inverno	5,598	0,000	14,583	0,000	74,252
Primavera	3,941	0,646	7,761	0,000	43,866

Kruskal-Wallis test: H (3, N= 219) =71,33189 p =0,0000

	Verão	Outono	Inverno	Primavera
Verão		0,000	0,028	0,013
Outono	0,000		0,000	0,000
Inverno	0,028	0,000		1,000
Primavera	0,013	0,000	1,000	

A única comparação que não foi estatisticamente significativa foi entre Inverno-Primavera.

Condutividade

Estação	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
Verão	44,360	36,550	27,663	9,500	157,800
Outono	49,603	39,200	31,961	11,500	190,600
Inverno	163,510	127,100	97,907	19,700	412,000
Primavera	83,547	66,800	61,185	10,800	298,000

Kruskal-Wallis test: H (3, N= 219) =58,77646 p =0,0000

	Verão	Outono	Inverno	Primavera
Verão		1,000	0,000	0,000
Outono	1,000		0,000	0,006
Inverno	0,000	0,000		0,003
Primavera	0,000	0,006	0,003	

A única comparação que não foi estatisticamente significativa foi entre Verão-Outono.

pH

Estação	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
Verão	6,972	7,010	0,413	6,140	7,730
Outono	6,994	6,960	0,216	6,330	7,430
Inverno	7,331	7,340	0,309	6,640	7,890
Primavera	7,284	7,385	0,383	6,200	7,860

Kruskal-Wallis test: H (3, N= 219) =41,10007 p =0,0000

	Verão	Outono	Inverno	Primavera
Verão		1,000	0,000	0,000
Outono	1,000		0,000	0,000
Inverno	0,000	0,000		1,000
Primavera	0,000	0,000	1,000	

As estações com valores estatisticamente diferentes foram Verão-Inverno, Verão-Primavera, Outono-Inverno, Outono-Primavera.

APÊNDICE 2 - DADOS DO TESTE DE KRUSKAL-WALLIS E COMPARAÇÕES MÚLTIPLAS DOS ELEMENTOS-TRAÇO

	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Pb	Sb	Sr	Zn
Qui-quadrado	33,615	4,636	33,218	22,767	11,489	10,361	13,908	12,176	39,590	11,577
Gl	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Significancia assintótica	0,000*	0,865	0,000*	0,007*	0,244	0,322	0,126	0,204	0,000*	0,238

Valores seguidos de asterisco (*) apresentam diferença estatisticamente significativa.

Cd

Ponto	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
1	0,024	0,000	0,097	0,000	0,400
2	0,006	0,000	0,024	0,000	0,100
3	0,006	0,000	0,024	0,000	0,100
4	0,006	0,000	0,024	0,000	0,100
5	0,012	0,000	0,049	0,000	0,200
6	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
7	0,018	0,000	0,053	0,000	0,200
8	0,006	0,000	0,024	0,000	0,100
9	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Não foi encontrada diferença estatisticamente significativa entre os pontos para Cd ($p=0,865$).

Cu

Ponto	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
1	7,494	3,300	12,783	0,800	52,800
2	7,512	3,700	12,811	1,100	55,500
3	4,941	2,200	7,287	0,500	26,400
4	4,618	1,600	7,168	0,700	26,400
5	6,588	1,800	12,166	0,700	47,700
6	4,829	2,100	8,707	0,700	35,300
7	5,765	2,300	8,756	0,800	35,000
8	4,488	1,800	6,614	0,200	27,200
9	4,824	1,500	9,414	0,500	39,800
10	2,931	1,650	3,129	1,100	11,300

Não foi encontrada diferença estatisticamente significativa entre os pontos para Cu ($p=0,244$).

Mn

Ponto	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
1	4,506	1,800	6,824	1,100	28,900
2	3,447	2,200	3,757	0,900	16,600
3	4,276	2,000	6,734	0,600	28,100
4	4,182	1,900	6,850	0,500	28,100
5	3,629	1,800	4,861	0,800	21,100
6	2,747	1,400	3,098	0,600	11,900
7	5,229	2,900	7,837	1,500	34,600
8	5,465	2,800	9,154	1,100	40,200
9	6,112	2,300	12,552	1,000	53,800
10	2,719	2,100	1,957	0,900	9,000

Não foi encontrada diferença estatisticamente significativa entre os pontos para Mn ($p=0,322$).

Pb

Ponto	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
1	0,229	0,000	0,486	0,000	1,800
2	0,047	0,000	0,133	0,000	0,400
3	0,124	0,000	0,297	0,000	1,000
4	0,300	0,000	0,456	0,000	1,200
5	0,247	0,000	0,536	0,000	1,700
6	0,641	0,000	1,082	0,000	3,600
7	0,559	0,200	1,123	0,000	4,700
8	0,271	0,000	0,434	0,000	1,600
9	0,088	0,000	0,234	0,000	0,900
10	0,044	0,000	0,089	0,000	0,300

Não foi encontrada diferença estatisticamente significativa entre os pontos para Pb ($p=0,126$).

Sb

Ponto	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
1	1,229	1,300	0,856	0,000	3,700
2	1,224	0,800	1,321	0,000	4,600
3	1,506	1,200	1,331	0,000	5,800
4	1,306	1,200	0,958	0,000	3,600
5	1,653	1,600	1,103	0,000	3,800
6	1,906	2,000	1,406	0,200	4,900
7	1,694	1,700	1,218	0,000	5,400
8	0,835	0,800	0,644	0,000	2,000
9	1,082	1,200	1,046	0,000	3,800
10	1,356	0,950	1,203	0,000	4,500

Não foi encontrada diferença estatisticamente significativa entre os pontos para Sb ($p=0,204$).

Zn

Ponto	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
1	27,624	14,500	37,480	4,200	125,200
2	47,935	10,200	135,538	3,400	571,700
3	30,059	11,100	67,265	2,600	283,100
4	26,159	7,300	67,189	1,700	283,100
5	12,712	9,900	13,844	2,100	55,400
6	16,659	5,400	22,723	3,000	85,500
7	28,200	8,300	58,911	2,300	248,700
8	15,524	9,300	21,236	3,100	90,500
9	14,159	5,800	26,518	2,700	115,300
10	10,438	8,350	7,327	2,900	30,900

Não foi encontrada diferença estatisticamente significativa entre os pontos para Zn ($p=0,238$).

Comparações múltiplas

Ba

Ponto	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
1	7,212	3,900	7,672	1,800	32,300
2	12,406	6,800	11,488	2,500	40,000
3	9,171	6,300	8,481	1,600	31,700
4	8,812	6,200	7,095	2,400	23,900
5	7,488	5,200	6,207	1,900	25,500
6	13,835	8,000	15,179	2,800	63,000
7	12,824	6,300	12,660	2,300	38,000
8	7,212	3,000	10,090	1,100	32,700
9	5,859	3,000	7,735	1,000	28,300
10	3,525	3,150	2,430	1,000	10,500

Foi encontrada diferença estatisticamente significativa ($p=0,0001$)

Kruskal-Wallis test: $H(9, N=169)=33.61457$ $p=.0001$

Ponto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
2	1.000		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.181	0.111	0.035
3	1.000	1.000		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.898	0.342
4	1.000	1.000	1.000		1.000	1.000	1.000	0.945	0.624	0.230
5	1.000	1.000	1.000	1.000		1.000	1.000	1.000	1.000	0.846
6	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000		1.000	<u>0.049</u>	<u>0.028</u>	<u>0.008</u>
7	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000		0.227	0.140	<u>0.045</u>
8	1.000	0.181	1.000	0.945	1.000	<u>0.049</u>	0.227		1.000	1.000
9	1.000	0.111	0.898	0.624	1.000	<u>0.028</u>	0.140	1.000		1.000
10	1.000	<u>0.035</u>	0.342	0.230	0.846	<u>0.008</u>	<u>0.045</u>	1.000	1.000	

Os pontos estatisticamente diferentes são sinalizados com um traço. Foram eles: 2 e 10, 6 e 8, 6 e 9, 6 e 10 e 7 e 10.

Co

Ponto	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
1	1,253	0,100	4,807	0,000	19,900
2	0,176	0,100	0,263	0,000	0,900
3	0,171	0,000	0,527	0,000	2,200
4	0,194	0,100	0,523	0,000	2,200
5	0,165	0,100	0,226	0,000	0,800
6	0,024	0,000	0,044	0,000	0,100
7	0,035	0,000	0,061	0,000	0,200
8	0,359	0,200	0,350	0,000	1,200
9	0,194	0,100	0,198	0,000	0,600
10	0,244	0,100	0,346	0,000	1,300

Foi encontrada diferença estatisticamente significativa ($p = 0,0001$)

Kruskal-Wallis test: $H(9, N = 169) = 33.21829$ $p = .0001$

Ponto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.813	1.000	1.000
2	1.000		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
3	1.000	1.000		1.000	1.000	1.000	1.000	0.080	1.000	1.000
4	1.000	1.000	1.000		1.000	1.000	1.000	0.600	1.000	1.000
5	1.000	1.000	1.000	1.000		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
6	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000		1.000	<u>0.002</u>	0.084	0.118
7	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	<u>1.000</u>		<u>0.007</u>	0.241	0.324
8	0.813	1.000	0.080	0.600	1.000	<u>0.002</u>	<u>0.007</u>		1.000	1.000
9	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.084	0.241	1.000		1.000
10	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.118	0.324	1.000	1.000	

Os pontos estatisticamente diferentes são sinalizados com um traço. Foram eles: 6 e 8, e 7 e 8.

Cr

Ponto	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
1	2,347	1,800	2,173	0,900	10,300
2	2,553	1,900	2,189	1,000	10,400
3	2,453	2,000	1,450	0,900	6,900
4	2,518	1,900	1,611	1,100	7,200
5	2,647	1,800	2,069	1,000	8,000
6	5,912	2,400	7,571	1,200	26,300
7	3,082	1,900	3,379	1,000	14,600
8	1,553	1,500	0,750	0,700	3,500
9	1,700	1,400	0,992	0,800	5,100
10	1,581	1,500	0,666	0,800	3,500

Foi encontrada diferença estatisticamente significativa ($p = 0,0067$)

Kruskal-Wallis test: $H(9, N = 169) = 22.76724$ $p = .0067$

Ponto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
2	1.000		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
3	1.000	1.000		1.000	1.000	1.000	1.000	0.837	1.000	1.000
4	1.000	1.000	1.000		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
5	1.000	1.000	1.000	1.000		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
6	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000		1.000	<u>0.016</u>	0.060	<u>0.049</u>
7	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000		1.000	1.000	1.000
8	1.000	1.000	0.837	1.000	1.000	<u>0.016</u>	1.000		1.000	1.000
9	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.060	1.000	1.000		1.000
10	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	<u>0.049</u>	1.000	1.000	1.000	

Os pontos estatisticamente diferentes são sinalizados com um traço. Foram eles: 6 e 8, e 6 e 10.

Sr					
Ponto	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
1	25,776	9,900	45,465	3,200	192,300
2	29,612	18,600	39,440	6,500	175,700
3	29,626	17,600	37,055	2,300	131,800
4	30,256	17,800	36,416	3,200	132,300
5	26,706	15,600	32,590	3,200	124,500
6	49,618	26,900	67,881	5,900	278,200
7	32,882	20,100	37,304	5,200	159,000
8	12,376	6,800	16,108	1,600	62,700
9	12,312	5,700	17,174	1,000	66,800
10	8,975	7,100	9,248	1,300	37,200

Foi encontrada diferença estatisticamente significativa ($p = 0,0000$)

Kruskal-Wallis test: $H (9, N = 169) = 39.58986$ $p = .0000$

Ponto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
2	1.000		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.131	0.082	0.064
3	1.000	1.000		1.000	1.000	1.000	1.000	0.615	0.412	0.323
4	1.000	1.000	1.000		1.000	1.000	1.000	0.189	0.120	0.093
5	1.000	1.000	1.000	1.000		1.000	1.000	1.000	0.791	0.624
6	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000		1.000	<u>0.008</u>	<u>0.005</u>	<u>0.003</u>
7	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000		0.072	<u>0.044</u>	<u>0.034</u>
8	1.000	0.131	0.615	0.189	1.000	<u>0.008</u>	0.072		1.000	1.000
9	1.000	0.082	0.412	0.120	0.791	<u>0.005</u>	<u>0.044</u>	1.000		1.000
10	1.000	0.064	0.323	0.093	0.624	<u>0.003</u>	<u>0.034</u>	1.000	1.000	

Os pontos estatisticamente diferentes são sinalizados com um traço. Foram eles: 6 e 8, 6 e 9, 6 e 10, 7 e 9, 7 e 10.